

835

n° d'enregistrement au C.N.R.S.
A.O. 1893

T H E S E S

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE PARIS

Centre d'Orsay

pour obtenir

le grade de Docteur ès Sciences Physiques

par

Françoise CYROT née LACKMANN

1ère Thèse : Analyse de la structure électronique des systèmes désordonnés dans
l'approximation des liaisons fortes.

2ème Thèse : Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 26 Mars 1968 devant la Commission d'Examen.

MM. J. YVON

Président

P. AIGRAIN

J. FRIEDEL

P.G. DE GENNES

S.F. EDWARDS

Examineurs

n° d'enregistrement au C.N.R.S.

A.O. 1893

T H E S E S

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE PARIS

Centre d'Orsay

pour obtenir

le grade de Docteur ès Sciences Physiques

par

Françoise CYROT née LACKMANN

1ère Thèse : Analyse de la structure électronique des systèmes désordonnés dans
l'approximation des liaisons fortes.

2ème Thèse : Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 26 Mars 1968 devant la Commission d'Examen.

MM. J. YVON

Président

P. AIGRAIN

J. FRIEDEL

P.G. DE GENNES

S.F. EDWARDS

Examineurs

A mes Parents

A Michel

A Christophe

Remerciements

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Physique des Solides de la Faculté des Sciences d'Orsay sous la direction de Monsieur le Professeur J. Friedel. Je tiens à lui exprimer ma profonde reconnaissance pour ses encouragements constants, sa patiente bienveillance et les inestimables conseils dont il m'a fait bénéficier.

Messieurs les Professeurs, P.G. de Gennes, A. Guinier, P. Nozières et J. Yvon m'ont aidée de leurs remarques. Je les remercie vivement du temps qu'ils m'ont consacré.

Ma gratitude va aussi à A. Blandin, F. Gautier, J. des Cloizeaux et L. Verlet ainsi qu'à Monsieur le Professeur J.M. Ziman et P. Lloyd pour les discussions fructueuses que j'ai pu avoir avec eux.

Il m'est par ailleurs agréable de remercier mes camarades du Laboratoire de Physique des Solides avec lesquels j'ai eu de nombreuses discussions et tout particulièrement M. Breuil, J.L. Déplanté et C. Thibaudier. Ce travail doit aussi beaucoup à tous ceux qui m'ont témoigné de l'amitié, ainsi qu'à l'aide de mon mari qui m'a été fort précieuse.

Enfin je remercie Monsieur Saint Martin et Mesdames Lanouzière, Touchant et Thaissen, ainsi que tous les membres du secrétariat qui ont participé à la réalisation matérielle de cette thèse.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

TABLE DES MATIERES

	Pages
<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>CHAPITRE I : APPROXIMATION DES LIAISONS FORTES ET SYSTEMES DESORDONNES</u>	7
I - Approximation de liaisons fortes	8
II - Etude de la largeur d'une bande non dégénéré	13
III - Méthode des moments	15
1) Expression des moments pour une bande non dégénérée	15
2) Atomes sur un réseau	16
3) Systèmes désordonnés	17
4) Généralisation de la méthode de calcul	18
a) Bande dégénérée	18
b) Intégrales de type α	19
5) Fonctions de Green et moments	20
IV - Courbe de densité d'états et moments	22
1) Fonction caractéristique	22
2) Forme de la densité d'états aux extrémités de la bande	23
3) Description qualitative de la densité d'états	25
4) Approximation par une courbe analytique	26
5) Conclusion	27
V - Comparaison avec d'autres applications de la méthode des moments .	28
 <u>CHAPITRE II : ENERGIE DE COHESION ET TENSION SUPERFICIELLE DES METAUX</u>	
<u>DE TRANSITION SOLIDES</u>	30
I - Introduction	31
II - Energie de cohésion	34
1) Moments de la densité d'états d'un cristal cubique simple ..	34
2) Variation de l'énergie de cohésion avec le remplissage de la bande	37
3) Calcul de l'énergie de cohésion pour une bande à moitié pleine	38
4) Calcul de l'énergie de cohésion pour un remplissage quelconque de la bande	40

a) Calcul numérique exact	40
b) Calcul analytique approché	41
5) Application à des cas physiques	43
a) Dégénérescence de la bande d	43
b) Variation de l'énergie de cohésion avec le remplis- sage de la bande d	44
c) Comparaison des structures c.c. et c.f.c. des métaux de transition	46
III - Tension superficielle	48
1) Introduction	48
2) Moments de la densité d'états d'un cristal cubique simple coupé suivant un plan (100)	49
3) Variation de la tension superficielle avec le remplissage de la bande dans le cas simple considéré	52
4) Calcul approché de la tension superficielle pour une bande à moitié pleine dans le cas simple considéré	54
5) Calcul approché de la tension superficielle pour un remplissage quelconque de la bande dans le cas simple considéré	55
a) Calcul avec le second moment	56
b) Calcul approché à partir de $S_n(E)$	58
6) Extension au cas réel des bandes d	59
<u>CHAPITRE III : BANDES D'IMPURETES DANS LES SEMICONDUCTEURS DOPES</u>	62
I - Introduction	63
II - Moments de la densité d'états	67
III - Densité d'états	71
1) Approximation à haute densité sur les moments	71
2) Méthode des cumulants	73
a) Limites du spectre	76
b) Etude de la queue de la bande	76
c) Etude du haut de la bande	78
d) Discussion	79
<u>CHAPITRE IV : METAUX DE TRANSITION LIQUIDES</u>	81
I - Introduction	82
II - Structure atomique	85

III - Propriétés générales de la densité d'états	87
1) Etude des moments de la densité d'états	87
2) Limites du spectre	90
IV - Etude approchée de la densité d'états	93
1) Etude des premiers moments	94
2) Conclusion	98
V - Chaleur de fusion - Tension superficielle	99
1) Chaleur de fusion	99
2) Tension superficielle	102
<u>CONCLUSION</u>	106
<u>APPENDICES</u>	
Appendice A 1 : Singularités de la densité d'états	110
Appendice A 2 : Energie de cohésion d'un cristal cubique simple	113
Appendice A 3 : Tension superficielle d'un cristal cubique simple coupé par un plan (100)	117
Appendice B 1 : Autre approximation sur les moments de la densité d'états d'une bande d'impuretés	120
Appendice B 2 : Conductivité dans notre modèle de bande d'impuretés	122
Appendice C : Densité d'états approchée d'un liquide	126
Références	133

I N T R O D U C T I O N

Les propriétés électroniques des solides cristallins parfaits sont dans l'ensemble bien connues. Ils sont généralement étudiés dans l'approximation des électrons indépendants (approximation de Hartree ou des bandes). La périodicité du réseau est alors la propriété essentielle qui permet de classer les états électroniques par leurs moments $\vec{k}$ (théorème de Bloch). Les fonctions d'onde correspondantes, ou fonctions de Bloch, sont des ondes planes modulées à la période du réseau et le spectre d'énergie a la forme de bandes d'énergies permises quasi continues, séparées par des bandes d'énergies interdites.

La structure des bandes dépend essentiellement de la gamme d'énergie considérée.

Dans le cas de bandes d'énergies très négatives (électrons des couches internes), on peut s'attendre à des états presque liés, donc à des branches très plates, largement espacées (le cas limite étant l'atome isolé où les bandes deviennent des niveaux d'énergie discrets).

Dans le cas des grandes énergies, le potentiel du réseau a peu d'influence sur le comportement des électrons. Ceux-ci seront "presque libres" et les bandes sont peu espacées, et voisines de paraboles.

On peut ainsi développer deux types d'approximations pour étudier les bandes d'énergie : pour les électrons des couches internes, ce sera l'approximation des liaisons fortes ; pour les électrons de grande énergie, ce sera l'approximation des électrons presque libres. Ce schéma est évidemment assez grossier car très souvent les électrons de valence sont des cas intermédiaires, qui exigent des approximations spéciales très diverses.

Dans l'approximation des liaisons fortes, on considère les électrons comme très liés aux atomes. L'état de l'électron étant proche de son état dans l'atome isolé, sa fonction d'onde

est bien décrite par une combinaison linéaire des orbitales atomiques ϕ_i de l'atome isolé, centrées sur tous les sites i du réseau, soit $\psi = \sum a_i \phi_i$. Dans ce cas où le réseau est parfait, la fonction d'onde peut être prise comme une fonction de Bloch ; toutes les constantes a_i du développement ont par exemple des amplitudes égales si la bande n'est pas dégénérée, soit $a_i = e^{ik \cdot R_i}$.

On obtient ainsi une bande d'énergie approximativement symétrique par rapport au niveau de l'atome isolé : la bande s'élargit plus vite qu'elle ne se déplace dans les énergies. La largeur de la bande croît avec le recouvrement des orbitales atomiques entre sites voisins, c'est-à-dire quand la distance interatomique décroît, ou quand le rayon de l'orbite de la fonction d'onde atomique croît.

Cette approximation décrit, en particulier, assez bien les propriétés physiques de l'ensemble des métaux de transition qui forment dans le tableau de Mendeleiev trois périodes, commençant avec le Ti, Zr, Hf et finissant avec le Ni, Pd, Pt, et correspondant au remplissage successif des couches 3d, 4d, 5d. L'originalité et l'analogie de leurs propriétés suggère en effet un fort caractère d de leurs états de valence. Dans les métaux de transition, l'approximation des liaisons fortes donne alors naissance à deux bandes de nature différente :

- une bande s, très large en énergie, puisque les orbitales s, étendues, se recouvrent notablement

- une bande étroite, issue des orbitales d beaucoup plus localisées, et qui fournit la majeure contribution à la densité d'états.

Par contre, dans l'approximation des électrons presque libres, on part d'un modèle d'électrons libres perturbés par un faible potentiel effectif de réseau. La fonction d'onde de l'électron est bien décrite par un développement de fonctions d'onde d'électrons libres.

Cette approximation décrit assez bien les électrons de

valence des métaux normaux. Leurs propriétés générales suggèrent en effet fortement que leurs électrons de valence doivent circuler très rapidement dans le cristal, et peuvent être considérés comme presque libres.

Ces descriptions s'appliquent aisément à un réseau parfait où les états de Bloch k sont les états propres du système.

Dans tous les cas où le réseau est faiblement perturbé par des impuretés, des vibrations thermiques, ..., ces descriptions gardent un sens. On introduit alors le concept de collision et de libre parcours moyen des excitations. Les états k ne sont plus des états propres stationnaires, mais sont des quasi états ayant un temps de vie fini.

Par contre, quand la périodicité du réseau est détruite, par de gros défauts par exemple, ou quand le système n'a plus d'ordre à grande distance, comme dans les métaux liquides, le problème des états électroniques est beaucoup plus complexe et n'a jamais reçu de solutions exactes. Le théorème de Bloch ne s'applique plus, et il n'existe plus de méthode simple pour classer les états propres.

Malgré tout, la description en quasi états k reste justifiée dans tous les cas où le libre parcours moyen de l'électron est très grand devant sa longueur d'onde, c'est-à-dire lorsqu'on peut considérer les électrons comme presque libres.

Ce sera le cas, par exemple, des métaux normaux liquides, dont les expériences montrent que les électrons de valence peuvent être considérés comme étant encore plus libres que dans le solide.

Les états électroniques sont alors, comme dans le solide, des ondes planes perturbées par un faible potentiel effectif. Mais dans ce cas où le système est désordonné, il faut traiter à la fois l'effet du potentiel sur la forme de la bande, comme dans le solide, et sur le temps de vie des états. C'est ce qu'a fait Edwards pour étudier formellement la densité d'états des métaux normaux liquides par un développement en perturbation de

la fonction de Green du système. Dans ce cas, des calculs numériques montrent que la courbe de densité d'états dévie peu de la parabole des électrons libres, sauf aux énergies correspondant à la bande interdite du solide.

Le problème de la structure électronique des systèmes désordonnés dans le cas où les électrons sont presque libres, a déjà fait l'objet d'un certain nombre de recherches tant d'un point de vue expérimental que théorique. En particulier, Ziman et ses collaborateurs ont assez bien expliqué les résultats expérimentaux des phénomènes de transport dans les métaux normaux liquides, en utilisant un développement en Born.

Mais quand le libre parcours moyen de l'électron devient de l'ordre de sa longueur d'onde, par exemple lorsque les électrons sont fortement liés aux atomes, la description en quasi états k n'a plus de sens physique. L'approximation des liaisons fortes, sinon dans son principe, du moins telle qu'elle est utilisée habituellement, ne peut pas s'appliquer. La fonction d'onde de l'électron ne peut plus être prise comme une fonction de Bloc et le calcul explicite des états électroniques semble pratiquement insoluble.

Pour ces systèmes désordonnés, il n'existe pas d'études comparables à celles développées dans l'approximation des électrons presque libres. Une étude systématique de divers cas physiques de systèmes désordonnés dont on peut supposer les électrons comme fortement liés aux atomes, nous a donc paru intéressante.

Le travail qui suit, illustre une utilisation de l'approximation des liaisons fortes s'appliquant aisément à l'étude des systèmes désordonnés. Nous étudions en effet directement, par une méthode de moments, la densité d'états du système et certaines des propriétés qui y sont reliées, sans chercher à calculer les états électroniques eux-mêmes.

Dans une première partie, nous rappelons tout d'abord les principes et les limitations de l'approximation des liaisons fortes. Nous montrons que, dans cette approximation, la largeur

de la bande est reliée directement à l'ordre à courte distance.

Nous relierons les moments de la densité d'états aux intégrales de recouvrement entre paires d'atomes moyennées sur toutes les configurations possibles d'atomes. Nous étudions alors brièvement les renseignements sur la densité d'états que nous donne la connaissance, même partielle, de ses moments.

Dans la suite de notre travail, nous appliquons ces résultats à l'étude successive de trois cas physiques différents de complexité croissante :

- cristal parfait ou coupé par une surface.
- bande d'impuretés complètement désordonnées dans un semi-conducteur fortement dopé.
- métaux de transition liquides.

Dans la deuxième partie, nous donnons une approche de l'énergie de cohésion et de la tension superficielle des métaux de transition cristallins. Pour cela, nous effectuons un calcul complet dans un cas schématique de bande s non dégénérée d'un cristal cubique simple parfait ou coupé par un plan (100). Nous montrons que la connaissance d'un petit nombre de moments de la densité d'états suffit pour obtenir une très bonne estimation de l'énergie de cohésion et de la tension superficielle, quelque soit le remplissage de la bande. Ces conclusions nous permettent d'appliquer succinctement cette méthode à quelques cas physiques réels, beaucoup plus complexes.

Dans la troisième partie, nous étudions le cas d'une bande d'impuretés, complètement désordonnées, dans un semiconducteur fortement dopé. Les électrons des impuretés ont en effet des orbitales de très grand rayon qui se recouvrent de façon appréciable à partir d'une certaine concentration critique en impuretés ; la conduction de la bande d'impuretés pouvant alors devenir métallique. Nous montrons, en particulier que la densité d'états a une queue infinie d'allure gaussienne aux énergies négatives, mais qu'elle a une borne finie aux énergies positives.

Dans la quatrième partie, nous étudions les propriétés des métaux de transition liquides schématisés par une bande s étroite. A la fusion, il n'y a plus d'ordre à grande distance dans le métal, mais il subsiste un ordre à courte distance. Cet ordre local joue un rôle essentiel car les propriétés des métaux liquides sont assez proches de celles des solides ; mais sa connaissance n'est que très fragmentaire. Aussi après avoir donné quelques résultats exacts mais très partiels (ainsi seul le second moment peut être calculé avec précision) nous étudions la densité d'états de façon approchée. Enfin, en utilisant la valeur du second moment, nous donnons une estimation de la chaleur de fusion et de la tension superficielle des métaux de transition liquides.

C H A P I T R E I

APPROXIMATION DES LIAISONS FORTES ET SYSTEMES DESORDONNES

Dans ce chapitre, nous considérons les possibilités d'étude de la structure électronique des systèmes désordonnés dans l'approximation des liaisons fortes. Nous rappelons d'abord les principes et les limitations de cette approximation (§ 1). Nous étudions à l'aide du théorème de Perron la largeur d'une bande s indépendamment de l'ordre du système (§ 2). Nous calculons formellement les moments de la densité d'états d'un système quelconque d'atomes et nous montrons qu'ils sont reliés aux fonctions de corrélation de ces atomes (§ 3). Nous étudions alors les renseignements sur la densité d'états que peut nous donner la connaissance même partielle de ses moments (§ 4). Enfin nous soulignons l'intérêt et la généralité de cette méthode de moments, et son analogie avec d'autres études, faites en particulier sur les phonons (§ 5).

I. APPROXIMATION DES LIAISONS FORTES.

L'approximation des liaisons fortes est très classique et est décrite dans de nombreux livres^(1,1). Nous nous contenterons d'en rappeler ses principes et d'en souligner les hypothèses^(1,2).

Considérons par exemple un cristal fait d'atomes, tous identiques et à peu près équidistants. Si les distances interatomiques sont assez faibles, les fonctions d'onde atomiques ϕ_i d'un certain nombre quantique se recouvrent de façon appréciable. L'électron peut alors circuler dans tout le cristal en sautant d'un atome à l'autre. Si le recouvrement entre les fonctions atomiques ϕ_i n'est pas trop fort (orbitale localisée sur le noyau, distance interatomique assez large), l'électron séjourne longtemps sur chaque atome. Sa fonction d'onde dans le solide sera assez bien représentée par une combinaison linéaire de fonctions atomiques centrées sur tous les sites atomiques.

Nous nous limiterons d'abord au cas d'une bande non dégénérée s et d'un cristal ayant un atome par maille. L'approximation des liaisons fortes peut alors se résumer ainsi :

1. On écrit, en Hartree, le potentiel du réseau comme une somme de potentiels atomiques V_i centrés sur tous les sites R_i du réseau :

$$V(\underline{r}) = \sum_i V(\underline{r} - \underline{R}_i) = \sum_i V_i \quad (I.1)$$

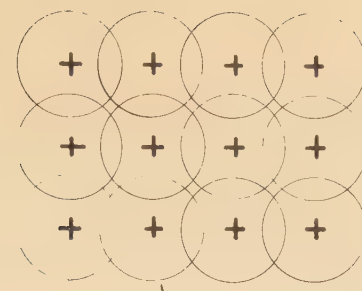
2. On décrit chaque état du solide comme une combinaison linéaire des fonctions atomiques ϕ_i centrées sur tous les sites R_i :

$$\psi(\underline{r}) = \sum_i a_i \phi(\underline{r} - \underline{R}_i) = \sum_i a_i \phi_i \quad (I.2)$$

Si E_0 est l'énergie du niveau s de l'atome isolé, ces fonctions d'onde sont solutions de l'équation de Schroedinger :

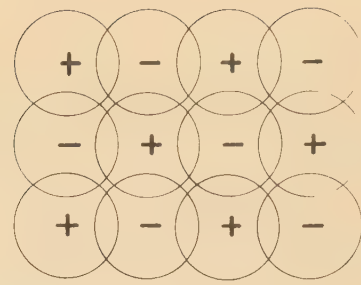
$$(T + V_i) |\phi_i\rangle = E_0 |\phi_i\rangle \quad (I.3)$$

où T est l'énergie cinétique.



a

orbitales s (liaison)



b

orbitales s (antiliason)

FIG:1

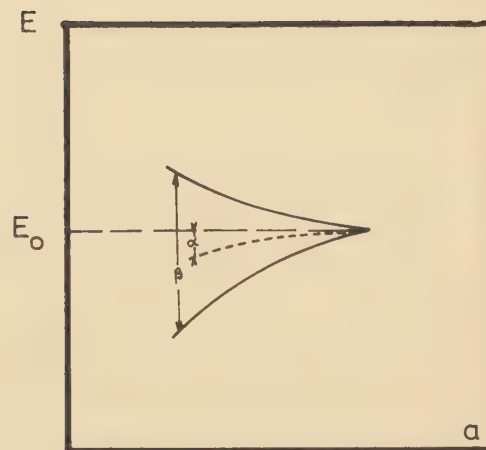
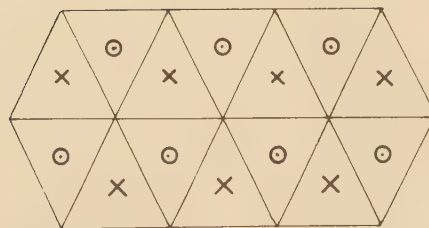


FIG 2: Elargissement de la bande en fonction de la distance interatomique a.



Structures CFC (ABCABC.....)

HC (ABAB.....)

FIG:3

• A

x B

◉ C

3. On néglige le recouvrement entre deux fonctions atomiques sur deux sites voisins :

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (I.4)$$

4. Parmi les intégrales de recouvrement du potentiel $\langle \phi_i | V_j | \phi_j \rangle$, on ne garde que les intégrales à deux centres proches voisins :

$$\langle \phi_i | V_i | \phi_j \rangle = \beta_{ij} \quad (I.5)$$

$$\text{et } \langle \phi_i | V_j | \phi_i \rangle = \alpha_i^j \quad (I.6)$$

Les coefficients a_i sont alors donnés par l'ensemble des équations linéaires :

$$(E_0 + \sum_{j \neq i} \alpha_i^j - E) a_i + \sum_{j \neq i} \beta_{ij} a_j = 0 \quad (I.7)$$

Les intégrales β sont liées à l'élargissement en énergie de la bande, formée à partir du niveau E_0 des atomes isolés, et les intégrales α à son déplacement moyen en énergie.

Quand le réseau est périodique, la fonction d'onde peut être prise comme une fonction de Bloch, et les coefficients a_i peuvent s'écrire :

$$a_i = a_0 e^{ik \cdot R_{i0}}$$

L'ensemble des N équations couplant les coefficients a_i se réduit alors à une équation pour a_0 et il n'y a pas de difficultés de principe à calculer l'énergie des états $E(k)$.

Il est en particulier aisé de montrer que le bas de la bande correspond à un état liant, c'est-à-dire tel que toutes les fonctions atomiques ϕ_i ajoutent leur amplitude, et le haut de la bande à un état antiliant où elles alternent de signe d'un atome à l'autre (figure 1). La bande est approximativement symétrique en énergie, son élargissement est grand vis à vis de la dérive en énergie produite par recouvrement (figure 2).

Le principe du calcul des états $E(\underline{k})$ d'une bande dégénérée, comme la bande d (5 fois dégénérée) des métaux de transition, est similaire et dans ce cas il y a 5 sous-bandes pour $E(\underline{k})$. Des calculs de structure de bande ont été faits sur des métaux de transition de structure cubique centrée^(I.5,I.6) ou cubique à faces centrées^(I.7). Parfois différents dans leur détail, ils conduisent tous aux mêmes conclusions sur les caractéristiques de la bande d :

- la largeur de la bande, de l'ordre de 5 à 10 eV, semble plus grande que son déplacement en énergie
- dans la structure cubique centrée, la bande comprend deux pics, l'un d'états liants, l'autre d'états anti-liants, séparés par un minimum voisin du milieu de la bande.

Soulignons ici les approximations que la méthode des liaisons fortes utilise, approximations parfois difficiles à estimer ou à corriger :

1. Approximation à un électron : on néglige les effets de corrélation entre électrons.

2. Approximations dans le choix du potentiel : il faudrait calculer le potentiel du réseau de façon self consistente, ce que l'on ne fait pas. Généralement on prend pour le potentiel V_i , le potentiel des ions positifs au lieu de prendre celui des atomes neutres comme le voudrait l'approximation de Hartree . En fait cela revient à prendre un trou de corrélation ayant les dimensions atomiques, comme dans la méthode de Wigner-Seitz. Ceci permet de tenir un peu compte des corrélations entre électrons.

3. On suppose que l'énergie totale du métal peut être calculée comme la somme des énergies des états de Hartree à un électron. On néglige donc les interactions d'échange entre électrons. Mais on peut penser que, dans toutes les propriétés non magnétiques, l'erreur introduite est en partie compensée par les effets de corrélations négligés^(I.2,I.3).

4. On ne tient pas compte de l'existence d'autres bandes. En particulier, on néglige l'interaction sd dont les effets sont petits comparés à la largeur de la bande. En effet, le mélange sd peut être considéré comme dû à des éléments de matrice d'un petit potentiel perturbateur qui amène la bande d étroite dans le même domaine en énergie que la bande de conduction sp, très étendue en énergie.

5. On néglige le couplage spin-orbite dont l'influence est faible sur la forme de la bande^(I.4).

La méthode des liaisons fortes, malgré ses nombreuses approximations, permet d'expliquer de façon satisfaisante certaines propriétés des métaux de transition solides. Cette méthode s'applique aussi chaque fois que le recouvrement des fonctions d'ondes d'atomes voisins est assez faible pour conduire à une bande étroite (comme par exemple les électrons des couches complètes, ou des couches d et f des métaux lourds...). Il semble intéressant de l'utiliser pour étudier les propriétés d'une bande étroite d'un système d'atomes ne formant plus un réseau périodique.

Cela peut être le cas d'une bande étroite s cristalline, ou d'une façon plus réaliste de la bande d des métaux de transition dont la périodicité est détruite par de gros défauts (surface, ...). Cette approximation semble aussi intéressante pour décrire les propriétés d'une bande d'impuretés dans un semi-conducteur moyennement dopé, ou d'une bande étroite dans les métaux liquides.

Mais l'approximation des liaisons fortes, sinon dans ses principes, du moins telle que nous venons d'en rappeler son utilisation habituelle dans les solides parfaits, ne s'applique pas aux systèmes désordonnés. Comme le réseau n'est plus périodique, il n'y a pas de théorème de Bloch et il faudrait résoudre N équations couplées pour obtenir les coefficients a_i !

Pour éviter ce problème, il faut calculer directement les propriétés physiques qui nous intéressent sans passer par l'intermédiaire

des états propres du système.

Nous montrerons dans les paragraphes suivants qu'il est possible d'obtenir directement un certain nombre de résultats exacts sur la densité d'états du système, indépendamment de l'ordre qui le caractérise.

II. ETUDE DE LA LARGEUR D'UNE BANDE NON DEGENEREE.

Nous allons montrer qu'il est possible, dans l'approximation des liaisons fortes, d'obtenir des renseignements sur la largeur de la bande. Plus précisément, nous allons relier la largeur de la bande à l'ordre à courte distance, dans le cas d'une bande non dégénérée.

Dans cette approximation, comme nous venons de le rappeler, le calcul des énergies des états propres d'une bande se ramène au calcul des valeurs propres de la matrice formée par les intégrales de recouvrement β_{ij} .

Cette matrice a tous ses éléments de même signe, négatif, puisque le potentiel $V(r)$ est attractif. Nous appliquons alors un théorème dû à Perron^(I.9) sur les matrices positives qui se transpose aisément à notre cas de matrice négative. Ce théorème démontre que la valeur propre la plus grande en valeur absolue est négative et non dégénérée. Cette valeur propre λ est approchée par la double inégalité :

$$\min_i \sum_j |\beta_{ij}| \leq |\lambda| \leq \max_i \sum_j |\beta_{ij}| \quad (I.8)$$

où $\min_i \sum_j |\beta_{ij}|$ et $\max_i \sum_j |\beta_{ij}|$ signifient que l'on prend respectivement le minimum ou le maximum par rapport à i de la somme sur j .

Si les extrémités du spectre ne sont pas symétriques, le bas de bande sera plus éloigné de l'énergie moyenne que le haut de bande.

Dans le cas d'un cristal, cette double inégalité donne la borne inférieure de la bande, soit :

$$E_{\min} = \sum_j \beta_{ij} \quad \text{où la somme sur } j \text{ porte sur les}$$

premiers voisins de i .

Dans le cas de structures simples (structures cubiques, hexagonal compact,...) où les premiers voisins Z sont tous à la même dis-

tance, c'est-à-dire où toutes les intégrales de recouvrement β sont égales :

$$E_{\min} = Z\beta$$

Dans le cas d'un système désordonné, la seconde inégalité montre que l'énergie minimum est, en valeur absolue, plus petite ou égale à celle d'un système d'atomes rangés de la façon la plus compacte possible, ce qui rend maximum la somme $\sum_j |\beta_{ij}|$.

S'il y a une distance minimum d'approche entre les atomes et si les intégrales de recouvrement décroissent assez vite avec la distance, la largeur aura visiblement pour valeur maximum deux fois l'énergie minimum du solide réalisant l'empilement compact (CFC ou HC).

S'il n'y a pas de distance minimum d'approche entre les atomes, la bande peut s'étendre à l'infini dans les énergies si le nombre d'atomes croît indéfiniment.

Enfin remarquons que le théorème de Perron ne s'applique plus si la bande est dégénérée, car les intégrales de recouvrement n'ont pas forcément le même signe. Dans ce cas on peut utiliser un théorème moins précis dû à Hadamard^(I.9), et seul subsiste le second membre de l'inégalité (I.8).

Dans le cas d'un cristal où les intégrales de recouvrement sont prises entre premiers voisins, la largeur de la bande reste finie. Le cas d'un système désordonné est plus délicat, et nous y reviendrons par la suite, dans le chapitre IV.

III. METHODE DES MOMENTS.

Nous calculons les moments de la densité d'états d'un système d'électrons indépendants en utilisant l'approximation des liaisons fortes dans le cas simple d'une bande s non dégénérée et en négligeant les intégrales de recouvrement de type α . Mais ces simplifications n'enlèvent rien à la généralité du principe du calcul, tous nos résultats pouvant être réécrits formellement sans les utiliser.

Pour des atomes situés sur un réseau, nous montrons que les moments sont donnés par un calcul de chemins à travers le réseau. Pour un système désordonné, nous les relierons aux fonctions de corrélation des atomes.

1. Expression des moments pour une bande non dégénérée.

Soit H l'hamiltonien d'un électron interagissant avec un ensemble N d'atomes situés en $\underline{R}_i$ par un potentiel $V(\underline{r} - \underline{R}_i)$

$$H = T + \sum_i V(\underline{r} - \underline{R}_i) = T + \sum_i V_i \quad (I.9)$$

La densité d'états par atome et par spin s'écrit

$$n(E) = \frac{1}{N} \text{Tr} \delta(E - H) \quad (I.10)$$

Nous étudions le cas d'une bande s non dégénérée et nous supposons un atome par maille. Les moments μ_p de la densité d'états, centrés sur l'énergie de l'atome isolé E_0 sont définis par :

$$\mu_p = \int (E - E_0)^p n(E) dE = \frac{1}{N} \text{Tr} (H - E_0)^p \quad (I.11)$$

La densité d'états est normalisée à l'unité, et le moment d'ordre zéro μ_0 vaut donc 1.

Pour calculer ces moments nous utiliserons les approximations usuelles des liaisons fortes, énumérées précédemment. L'ensemble des fonctions d'onde atomiques s , solution de l'équation

de Schroedinger (I.3) avec l'énergie E_0 , centrées sur tous les sites R_i , est supposé complet, et nous l'utiliserons pour développer la trace, soit :

$$\mu_P = \frac{1}{N} \sum_{i_1 \dots i_P} \langle \phi_{i_1} | H - E_0 | \phi_{i_2} \rangle \dots \langle \phi_{i_P} | H - E_0 | \phi_{i_1} \rangle \quad (I.12)$$

Parmi ces intégrales de recouvrement, nous ne gardons que celles à deux centres β_{ij} données par l'équation (I.5). Pour simplifier les calculs nous négligeons celles de type α (équation I.6) qui conduisent au déplacement en énergie de la bande, ce qui est justifié par les calculs de structure de bandes ; nous verrons ultérieurement que nous pourrions formellement en tenir compte. Dans ce cas, en prenant comme zéro d'énergie, l'énergie de l'atome isolé, les moments μ_P s'écrivent :

$$\mu_P = \frac{1}{N} \sum_{i_1 \dots i_P} \beta_{i_1 i_2} \dots \beta_{i_P i_1} \quad (I.13)$$

2. Atomes sur un réseau (I.8)

Si les atomes sont sur un réseau comme dans un cristal parfait ou perturbé par un gros défaut (surface, faute d'empilement...), la somme (I.13) doit être prise sur des sites successifs premiers voisins les uns des autres. Lorsqu'on néglige les intégrales de type α , le moment d'ordre un μ_1 est toujours nul. Dans le cas des structures cubique simple, et cubique centrée, tous les moments impaires sont nuls. Mais dans le cas des structures cubique à faces centrées, ou hexagonal compact, les moments impaires ne sont pas nuls car trois atomes peuvent être premiers voisins deux à deux (figure 3).

Dans tous ces cas simples de structure compacte, toutes les intégrales de recouvrement de type β_{ij} sont égales. Soit β leur valeur. D'après (I.13) les moments s'écrivent simplement :

$$\mu_P = \beta^P P_P \quad (I.14)$$

où P_p représente le nombre de chemins qui vont de i_1 à i_1 en passant par $p - 1$ atomes premiers voisins deux à deux. Nous utiliserons cette expression (I.14) des moments pour calculer, au chapitre suivant, l'énergie de cohésion et la tension superficielle d'un cristal cubique simple. Remarquons enfin que dans ces approximations toute structure compacte (CFC, HC, etc..) donne la même forme de densité d'états.

3. Système désordonné (I.10)

Dans un système désordonné, métal liquide ou bande d'impureté, les atomes ne sont plus sur un réseau. Dans un métal liquide, leurs positions varient même au cours du temps. Nous utiliserons alors l'approximation adiabatique, qui est justifiée comme dans les solides. Les positions des atomes sont des paramètres de l'Hamiltonien des électrons, et les propriétés électroniques dépendront de la configuration d'atomes dans laquelle sont faits les calculs. En fait nous nous intéresserons toujours à des propriétés moyennées sur l'ensemble des configurations $\{R_i\}$ possibles, car seules ces propriétés macroscopiques sont données par l'expérience.

Ainsi, si $n(E, \{R_i\})$ est la densité d'états d'un système de N atomes formant la configuration $\{R_i\}$, nous chercherons sa moyenne sur toutes les configurations R_i possibles, soit :

$$\langle\langle n(E) \rangle\rangle = \int P(\{R_i\}) n(E, \{R_i\}) dR_1 \dots dR_N \quad (\text{I.11})$$

où l'on a noté la moyenne par des doubles crochets et $P(\{R_i\})$, la probabilité d'avoir la configuration $\{R_i\}$.

Les moments μ_p de la densité d'états moyennée $\langle\langle n(E) \rangle\rangle$ s'écrivent à l'aide de l'équation (I.13) :

$$\mu_p = \frac{1}{N} \langle\langle \sum_{i_1 \dots i_p} \beta_{i_1 i_2} \dots \beta_{i_p i_1} \rangle\rangle \quad (\text{I.13bis})$$

Le calcul des moments successifs fait alors intervenir les fonctions de corrélations successives $g^{(p)}(R_1 \dots R_p)$ donnant la

probabilité d'avoir un atome en $\tilde{R}_1$, un atome en $\tilde{R}_2, \dots$ un atome en $\tilde{R}_p$. Si $\rho = N/V$ est la densité du système, ces fonctions de corrélations sont reliées à $P(\{\tilde{R}_i\})$ par (I.11) :

$$g^{(p)}(\tilde{R}_1, \dots, \tilde{R}_p) = \frac{N!}{N-p! \rho^p} \int P(\{\tilde{R}_i\}) d\tilde{R}_{p+1} \dots d\tilde{R}_N \quad (I.15)$$

Nous ne discuterons pas ici des propriétés de ces fonctions de corrélation.

Les moments μ_p s'écrivent successivement :

$$\begin{aligned} \mu_0 &= 1 \\ \mu_1 &= 0 \\ \mu_2 &= \int g^{(2)}(\tilde{R}_1, \tilde{R}_2) \beta(\tilde{R}_1, \tilde{R}_2) d\tilde{R}_1 d\tilde{R}_2 \quad (I.16) \\ \mu_3 &= \int g^{(3)}(\tilde{R}_1, \tilde{R}_2, \tilde{R}_3) \beta(\tilde{R}_1, \tilde{R}_2) \beta(\tilde{R}_2, \tilde{R}_3) \beta(\tilde{R}_3, \tilde{R}_1) d\tilde{R}_1 d\tilde{R}_2 d\tilde{R}_3 \\ &\vdots \\ &\text{etc} \end{aligned}$$

Pour obtenir exactement la densité d'états, nous avons besoin de tous les moments. Les équations (I.16) montrent que ceci nécessite la connaissance des fonctions de corrélation de tous ordres. Mais, comme nous le verrons dans le chapitre IV consacré à l'étude des métaux de transition liquides, seule la fonction de corrélation de paires peut être mesurée directement. Seul donc le moment d'ordre 2 peut être connu exactement et une connaissance précise de la densité d'états des métaux liquides sera difficile.

4. Généralisation de la méthode de calcul.

Nous venons de calculer les moments de la densité d'états dans un cas simplifié ; mais le principe du calcul est tout à fait général et peut s'étendre formellement à des cas plus complexes.

a) Bande dégénérée.

Dans le cas d'une bande dégénérée, par exemple d'ordre 5

pour une bande d, il faut sommer sur tous les types de fonctions d'onde possibles ($\phi_{\lambda i}$ où λ représente le moment orbital). L'équation (I.13) doit se réécrire :

$$\mu_P = \frac{1}{N} \sum_{\substack{i_1 \dots i_p \\ \lambda_1 \dots \lambda_r}} \beta_{i_1 i_2 \dots i_p}^{\lambda_1 \lambda_2 \dots \lambda_r} \quad (I.17)$$

La somme sur λ porte sur toutes les valeurs possibles du moment orbital, et $\beta_{ij}^{\lambda_1 \lambda_2}$ est l'intégrale de recouvrement $\langle \phi_{i\lambda_1} | V_i | \phi_{j\lambda_2} \rangle$.

Les calculs deviennent vite laborieux. Dans le cas par exemple d'un réseau même cubique, les intégrales de recouvrement ne sont plus toutes égales, et seul le calcul des premiers moments se fait aisément. Dans les métaux liquides, la difficulté sera encore plus grande car il faut alors connaître les intégrales de recouvrement, et les fonctions de corrélation à toute distance. Pratiquement seul le moment d'ordre 2 pourra aussi être estimé. Mais le principe de la méthode ne change pas.

b) Intégrales de type α .

Si nous tenons compte des intégrales de recouvrement de type α définies par l'équation (I.5), les moments μ_P ne s'écrivent plus aussi simplement. Dans le cas d'une bande non dégénérée, et d'un cristal parfait de structure simple (cubique, ou hexagonal compact), toutes les intégrales α et β sont égales, et μ_P s'écrit :

$$\mu_P = \frac{1}{N} \sum_{r=0}^P C_r^P \alpha^r \beta^{P-r} P_{P-r} \quad (I.18)$$

où β et P_{P-r} ont la même signification que précédemment et $\alpha = \langle \phi_i | \sum_{j \neq i} V_j | \phi_i \rangle$.

Dans ce cas la bande est simplement déplacée en énergie de α , c'est-à-dire $n(E) = n_0(E - \alpha)$.

Mais dans tous les autres cas plus complexes (bande dégénérée, réseau non périodique...), il y a en plus d'un déplacement

global en énergie, un effet supplémentaire. Ainsi dans le cas d'un cristal coupé par une surface, nous verrons que cet effet semble lié à l'apparition d'états localisés à la surface. Dans le cas de systèmes désordonnés, le premier moment μ_1 qui donne le déplacement moyen en énergie, s'écrit simplement

$$\mu_1 = \rho \int \delta(R_{12}) \alpha(R_{12}) dR_{12} \quad (I.19)$$

Le moment d'ordre p fait intervenir maintenant des fonctions de corrélation jusqu'à l'ordre $p+1$.

En conclusion, dans tous les cas où les moments μ_p ne s'écrivent plus simplement (bande dégénérée, intégrales α , structures cristallines plus complexes...), pratiquement seul le calcul des premiers moments peut se faire aisément. Mais nous verrons que certaines propriétés physiques sont bien représentées par la connaissance des premiers moments. Il est alors possible de faire une étude approchée des cas physiques réels à l'aide des seuls premiers moments.

5. Fonction de Green et moments.

La fonction de Green d'un système est une quantité intéressante, car sous une forme compacte, elle contient un grand nombre d'informations. Nous la relierons aux moments de la densité d'états et à la fonction de Green de l'atome isolé.

Soient $G^\pm(E)$ et $G_0^\pm(E)$, les opérateurs fonctions de Green respectifs du système et de l'atome isolé :

$$\begin{aligned} G^\pm(E) &= \frac{1}{E - H \pm i\epsilon} \\ G_0^\pm(E) &= \frac{1}{E - H_0 \pm i\epsilon} \end{aligned} \quad (I.20)$$

où ϵ est un infiniment petit positif.

La densité d'états par atomes et par spin du système s'écrit :

$$n(E) = \frac{1}{2\pi i N} \text{Tr} \{G^+(E) - G^-(E)\} \quad (I.21)$$

Nous développons, comme précédemment, la trace sur l'ensemble des fonctions atomiques centrées sur tous les sites, ensemble supposé complet et orthogonal dans l'approximation des liaisons fortes. Nous nous plaçons toujours dans le cas d'une bande non dégénérée.

Nous utilisons le développement de Dyson^(I.27) de l'opérateur fonction de Green $G^\pm(E)$ en fonction de $G_o^\pm(E)$, soit :

$$G^\pm(E) = G_o^\pm(E) + G_o^\pm(E)\{H - H_o\} G^\pm(E) \quad (I.22)$$

L'élément de matrice $\langle \phi_i | G^\pm(E) | \phi_i \rangle$ s'écrit :

$$\begin{aligned} \langle \phi_i | G^\pm(E) | \phi_i \rangle &= (E \pm i\varepsilon)^{-1} + (E \pm i\varepsilon)^{-2} \sum_{j \neq i} \langle \phi_i | V_j | \phi_i \rangle \\ &+ (E \pm i\varepsilon)^{-3} \sum_{\substack{j \neq i \\ \ell = k}} \langle \phi_i | V_j | \phi_\ell \rangle \langle \phi_\ell | V_k | \phi_i \rangle + \dots \end{aligned}$$

où comme précédemment, nous avons pris l'énergie de l'atome isolé E_o comme zéro d'énergie.

En ne gardant que les intégrales à deux centres de type β , la trace de $G^\pm(E)$ s'écrit :

$$\text{Tr } G^\pm(E) = \sum_i \langle \phi_i | G^\pm(E) | \phi_i \rangle = \sum_{p=0}^{\infty} (E \pm i\varepsilon)^{-p-1} \mu_p = \sum_{p=0}^{\infty} \{G_o^\pm(E)\}^{p+1} \mu_p \quad (I.24)$$

où les moments μ_p sont donnés par l'équation (I.13).

Cette équation peut s'obtenir en utilisant la transformée de Hilbert de la densité d'états, soit :

$$\text{Tr } G^\pm(E) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{n(E') dE'}{E - E' \pm i\varepsilon} \quad (I.25)$$

En effet, en supposant qu'il n'y a pas de difficultés d'analyticité nous obtenons directement l'équation (I.24) :

$$\text{Tr } G^\pm(E) = \int_{-\infty}^{\infty} dE' \sum_p \frac{E'^n n(E')}{(E \pm i\varepsilon)^n} = \sum_p G_o^{p+1} \mu_p$$

Cette équation reste valable dans des cas plus complexes (bande dégénérée, intégrales α non négligées,...), mais comme nous l'avons vu les moments μ_p ne sont plus donnés simplement par l'équation (I.13).

III. COURBE DE DENSITE D'ETATS ET MOMENTS.

Nous avons vu dans le paragraphe précédent que les moments de la densité d'états, dans l'approximation des liaisons fortes, s'exprimaient directement en fonction des intégrales de recouvrement du potentiel entre paires d'atomes, moyennées sur toutes les configurations possibles des atomes.

En pratique il est toujours possible de calculer les premiers moments. Le problème est d'en déduire le maximum de résultats sur la densité d'états. Intuitivement, on se rend compte que la connaissance d'une partie des moments d'une courbe doit permettre d'obtenir des renseignements intéressants sur cette courbe. C'est une méthode d'étude courante en statistique, ou en physique comme nous le verrons.

Dans ce paragraphe nous allons montrer comment exploiter la connaissance même partielle des moments d'une courbe.

1. Fonction caractéristique.

Une courbe est entièrement caractérisée par la connaissance de tous ses moments. Soit $f(x)$ une fonction génératrice des moments telle que :

$$f(x) = \sum_{p=0}^{\infty} \frac{(-ix)^p}{p!} \mu_p \quad (I.26)$$

La fonction $f(x)$, appelée fonction caractéristique, est la transformée de Fourier de la densité d'états, comme nous le vérifions directement :

$$f(x) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ixE} n(E) dE = \int_{-\infty}^{\infty} n(E) \sum_{p=0}^{\infty} \frac{(-ix)^p}{p!} E^p = \sum_{p=0}^{\infty} \frac{(-ix)^p}{p!} \mu_p$$

En utilisant l'équation (I.10) pour $n(E)$, $f(x)$ peut aussi s'écrire

$$f(x) = \text{Tr } e^{ixH}$$

Réciproquement la densité d'états s'écrit comme la transformée de Fourier de la fonction caractéristique :

$$n(E) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ixE} f(x) dx \quad (I.27)$$

Il y a beaucoup de travaux consacrés à l'étude des fonctions caractéristiques, en particulier à leurs conditions d'existence, car elle jouent un rôle important en statistique (I.12, I.13, I.14). Par la suite, nous supposerons toujours que la suite des moments (I.26) est convergente et détermine bien une et une seule fonction caractéristique reliée à la densité d'états par l'équation (I.27).

Le calcul de la transformée de Fourier en énergie de la fonction caractéristique est souvent impossible à faire analytiquement et nécessite un calcul machine. Mais, sans effectuer ce calcul, les propriétés générales des transformées de Fourier permettent de connaître l'existence éventuelle de points singuliers dans la densité d'états et son comportement à leur voisinage. Ces propriétés sont, en effet, directement liées à la forme asymptotique de la fonction caractéristique $f(x)$ (I.15, I.16).

Ainsi, si $f(x)$ décroît à l'infini plus vite que toute puissance de x , par exemple en e^{-x} , $n(E)$ n'a pas de points singuliers. Si $f(x)$ se comporte à l'infini comme une fonction $f_{AS}(x)$ à décroissance plus lente, c'est-à-dire comme une puissance quelconque de x , la densité d'états aura une singularité à l'origine et son comportement y sera lié à $f_{AS}(x)$. Si $f(x)$ décroît à l'infini en oscillant, soit $f(x) \sim f_{AS}(x) e^{ixE_c}$, la densité d'états aura une singularité en E_c .

Nous en verrons des applications précises (singularités de Van Hove) dans le chapitre suivant.

2. Forme de la densité d'états aux extrémités de la bande.

Il est évident, d'après leurs définitions, que les moments d'ordre élevé sont liés à la densité d'états aux extrémités du spectre. Réciproquement la connaissance de la forme asymptotique

des moments donne des informations sur la forme de la densité d'états aux bords de la bande.

Supposons une bande non dégénérée symétrique de largeur $2 E_{\max}$. On peut montrer^(I.17) en utilisant les propriétés des transformées de Laplace, que :

$$\text{si } \mu_p \sim A (E_{\max})^p p^{-s} \quad \text{quand } p \rightarrow \infty$$

la densité d'états aux extrémités de la bande est donnée par :

$$n(E) \sim \frac{A}{\Gamma(s)} \left(1 - \frac{E}{E_{\max}}\right)^{p-1} \quad (\text{I.28})$$

Etudions par exemple le cas d'un cristal cubique simple où toutes les intégrales de recouvrement β sont égales. Nous avons montré que le moment μ_p était donné par le nombre de chemins partant et revenant à un atome origine après p sauts sur des atomes deux à deux premiers voisins (équation I.14).

Le nombre P_p de chemins est égal au nombre de possibilités de chemins de p sauts, soit 6^p pour le cristal cubique simple, multiplié par la probabilité $W_p(0)$ de revenir à l'origine. Nous faisons une marche aléatoire sur le réseau et dans la limite des grands p cette probabilité est donnée, à 3 dimensions^(I.18) par :

$$W_p(0) \approx \left(\frac{2\pi p a^2}{3}\right)^{-\frac{3}{2}} \quad \text{pour } p \rightarrow \infty \quad (\text{I.29})$$

où a représente le côté du cube.

Le moment μ_p s'écrit :

$$\mu_p = \beta^p P_p \approx 6^p \beta^p \left(\frac{2\pi p a^2}{3}\right)^{-\frac{3}{2}} \quad \text{pour } p \rightarrow \infty \quad (\text{I.30})$$

La densité d'états aux extrémités de la bande est alors donnée, d'après (I.28) par :

$$n(E) = \frac{6^{3/2}}{8\pi^2 a^3 E_{\max}^{3/2}} \sqrt{E_{\max} - E} \quad (\text{I.31})$$

A une dimension $W_p(0)$ ^(I.18) est en $p^{-1/2}$, et la densité d'états diverge en $(E_{\max} - E)^{-1/2}$.

Ces résultats sont bien connus, car ils s'obtiennent en étudiant les singularités de Van Hove. Nous les retrouverons en étudiant la fonction caractéristique, dans le chapitre suivant.

Dans le cas où les extrémités ne sont pas symétriques, nous avons montré précédemment (§ 2) que la borne inférieure du spectre était la plus grande en valeur absolue. La forme asymptotique des moments est alors liée à la forme de la densité d'états en bas de la bande. Celle-ci est donc liée à des propriétés topologiques du système. Dans le cas où toutes les intégrales de recouvrement sont égales, elle ne dépend que de la proportion de chemins qui retournent à l'atome origine après P sauts.

Considérons maintenant un système désordonné assez dense pour que chaque atome ait Z premiers voisins. Si l'on néglige les fluctuations de l'intégrale de recouvrement, notre raisonnement reste valable et la bande part en $\sqrt{E-E_{\min}}$ comme dans le solide.

3. Description qualitative de la densité d'états.

La connaissance de la fonction caractéristique est très importante car elle permet, soit de calculer la densité d'états dont c'est la transformée de Fourier, soit de connaître le comportement de la densité d'états au voisinage de ses points singuliers sans effectuer son calcul direct. Mais il faut connaître tous les moments pour obtenir la fonction caractéristique. Or, en pratique, nous ne pourrions souvent calculer qu'un petit nombre de moments, et parfois obtenir le comportement asymptotique des grands moments. Ceci permet pourtant de donner des renseignements intéressants sur la courbe. Nous allons en donner quelques exemples dont nous ferons largement usage par la suite.

Le moment d'ordre zéro représente l'aire totale de la courbe. Dans le cas d'une densité d'états par atome et par spin, c'est le nombre d'états par atome et par direction de spin. Pour une bande non dégénérée, il est donc normalisé à l'unité.

Le moment d'ordre un, μ_1 , donne la déviation moyenne en énergie par rapport à l'énergie de l'atome isolé. Il est nul si l'on néglige les intégrales de recouvrement de type α qui conduisent à la dérive de la bande. En effet, il s'écrit :

$$\frac{1}{N} \sum_i \langle \phi_i | H - H_0 | \phi_i \rangle = \frac{1}{N} \sum_i \langle \phi_i | \sum_{j \neq i} V_j | \phi_i \rangle = \alpha$$

La racine carrée du moment du second ordre $\sqrt{\mu_2}$, appelée souvent écart-type, donne une mesure de la largeur de la courbe.

Il est évident que les moments d'ordre impair d'une courbe symétrique sont tous nuls. Le moment d'ordre trois, μ_3 , donnera donc des renseignements sur l'assymétrie de la courbe.

Le rapport $\frac{\mu_4}{\mu_2^2}$ donne des indications sur l'étalement de la courbe et la forme des ailes. Ce rapport vaut trois pour une Gaussienne, et est beaucoup plus grand pour une Lorentzienne tronquée (les moments d'ordre supérieur à deux sont infinis pour une Lorentzienne s'étendant à l'infini).

4. Approximation par une courbe analytique.

Nous venons de voir que la connaissance des premiers moments donne des renseignements qualitatifs sur la courbe. Si l'on sait que la courbe a une allure assez régulière, il est tentant d'ajuster une courbe analytique aux premiers moments. Aussi, nous avons donné dans le tableau I la valeur des moments et des fonctions caractéristiques de quelques courbes utiles (rectangle, parabole, Gaussienne, Lorentzienne).

Il y a, évidemment, de nombreuses possibilités pour ajuster une courbe. En particulier, on utilise dans l'étude des spectres de vibrations $g(\omega)$ d'un réseau, un développement en fonction de polynômes de Legendre $\tilde{P}$ (I.19) :

$$g(\omega) = \sum a_{2n} \tilde{P}_{2n} \left(\frac{\omega}{\omega_L} \right) \text{ où } \omega_L \text{ est l'extrémité du spectre}$$

TABLEAU I

Moments et fonction caractéristique
de quelques courbes usuelles

	$n(E)$	μ_{2p}	$\frac{\mu_4}{\mu_2^2}$	$f(x)$
rectangle	$\frac{1}{2E_{\max}}$	$\frac{E_{\max}^{2p}}{2p+1}$	$\frac{9}{5}$	$\frac{\sin x E_{\max}}{x E_{\max}}$
parabole	$b = a E^2$ avec $b\sqrt{\frac{b}{a}} = \frac{3}{4}$	$\frac{3 b^p}{a^p (2p+1)(2p+3)}$	$\frac{15}{7}$	$\frac{3}{2} \frac{a}{bx^2} \left[\frac{\sin \sqrt{\frac{b}{a}} x}{\sqrt{\frac{b}{a}} x} - \cos \sqrt{\frac{b}{a}} x \right]$
gaussienne	$\frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma} e^{-\frac{E^2}{2\sigma^2}}$	$\frac{2p! \sigma^{2p}}{2^p p!}$	3	$e^{-\frac{\sigma^2 x^2}{2}}$
Lorentzienne	$\frac{\theta}{\pi} \frac{1}{E^2 + \theta^2}$	non définis sauf μ_2		$e^{-\theta x }$
lorentzienne tronquée	$\frac{\theta}{\pi} \frac{1}{E^2 + \theta^2}$ pour $ E < \gamma$ 0 pour $ E > \gamma$ ($\gamma \gg \theta$)	$\frac{2}{\pi} \theta \frac{\gamma^{2p-1}}{2p-1}$	$\frac{\pi \gamma}{6\theta} \gg 1$	

Les coefficients a_{2n} s'écrivent comme des combinaisons linéaires des $2n$ premiers moments. Les calculs numériques sont assez compliqués, car il faut utiliser des polynomes de Legendre d'ordre élevé sinon il y a de fortes oscillations non physiques dans le spectre.

Nous utiliserons généralement un développement de type Edgeworth en fonction d'une Gaussienne qui conduit à des calculs plus simples et mieux adaptés aux problèmes que nous cherchons à décrire^(I.14). Ce développement utilise les propriétés des polynomes d'Hermite, et ajuste aux n premiers moments une Gaussienne que multiplie un polynome d'ordre n .

La densité d'états, ajustée aux quatre premiers moments, s'écrira ainsi :

$$n(E) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\mu_2}} e^{-\frac{E^2}{2\mu_2}} \left[1 + \frac{1}{24} \frac{\mu_4 - 3\mu_2^2}{\mu_2^2} \left(3 - \frac{6E^2}{\mu_2} + \frac{E^4}{\mu_2^2} \right) + \frac{1}{2} \frac{\mu_3}{\mu_2} E \left(-1 + \frac{1}{3} \frac{E^2}{\mu_2} \right) \right] \quad (I.32)$$

Cette approximation donne de bons résultats surtout pour le centre de la courbe, qu'il paraît assez raisonnable de décrire à l'aide d'un petit nombre de moments. Par contre la description des ailes peut être mauvaise si l'assymétrie ou la déviation du rapport $\frac{\mu_4}{\mu_2}$ de la valeur idéale 3, sont trop grands.

5. Conclusion.

La connaissance des premiers moments de la densité d'états permet d'en obtenir une bonne description qualitative. Cette méthode de moments permet aussi, sans calculer explicitement la densité d'états, d'obtenir des propriétés physiques du système données par des intégrales sur la densité d'états.

Nous l'appliquerons par la suite dans divers cas physiques où le calcul direct et explicite du spectre est difficile ou même impossible.

IV. COMPARAISON AVEC D'AUTRES APPLICATIONS DE LA METHODE DES MOMENTS.

Il y a eu de nombreuses études consacrées au problème des excitations élémentaires d'un système condensé n'ayant pas de périodicité spatiale. C'est un problème délicat auquel on peut associer les noms d'Edwards, Lifschitz, Bonch-Bruевич, Matsubara Lax... Nous discuterons ces travaux par la suite, car ils n'utilisent généralement pas la méthode que nous venons de décrire.

Nous voudrions souligner ici la généralité de la méthode des moments, et son analogie avec des études effectuées pour d'autres problèmes physiques.

C'est le cas de l'étude du spectre de vibrations de réseau dont les problèmes sont analogues aux problèmes du spectre électronique en liaisons fortes. La méthode des moments a été utilisée dans ce cas, de façon extensive (par Montroll, Maradudin,...)^(I.19, I.20, I.21), en particulier dans l'étude des propriétés thermodynamiques à haute température. L'utilité d'une méthode de moments avait déjà été réalisée en 1913 par Thirring qui donna le développement de la chaleur spécifique à haute température en fonction des moments du spectre de vibrations^(I.22). Il l'utilisa ensuite pour étudier le cas du réseau cubique simple dont le spectre n'était pas connu. Dans les études sur les phonons, la matrice dynamique D^2 est souvent connue, et les moments μ_{2p} sont directement calculés comme la trace de D^{2p} . La distribution de fréquences est alors approchée par un développement en polynômes de Legendre. Les moments ont été parfois reliés aussi à un calcul de chemins sur le réseau, comme nous l'avons fait, mais cela n'a guère été utilisé, que dans des calculs à une dimension.^(I.23, I.24, I.25)

Cette méthode a aussi été utilisée par de Gennes et al^(I.26) dans un problème de percolation en liaisons fortes. Ils ont calculé la concentration critique en impuretés pour qu'il y ait des amas infinis d'atomes proches voisins en substitution dans un réseau. Ils ont calculé le second moment de la densité d'états par

une méthode de chemins, et ils ont montré que la largeur de la bande, liée au second moment, devait être finie à partir de la concentration critique.

L'utilisation d'une méthode de moments pour l'étude des spectres d'excitations élémentaires est donc très générale. Elle a surtout été utilisée dans l'étude des phonons, mais nous verrons qu'elle semble très bien adaptée au cas des électrons fortement liés aux atomes, lorsque le calcul direct des états électroniques est très difficile ou même impossible.

C H A P I T R E I I

ENERGIE DE COHESION ET TENSION SUPERFICIELLE DES METAUX DE TRANSITION SOLIDES.

Dans ce chapitre, nous étudions l'énergie de cohésion et la tension superficielle des métaux de transition. Tout d'abord nous montrons qualitativement que l'approximation des liaisons fortes décrit assez bien l'énergie de cohésion (§ 1). Nous donnons un calcul complet par une méthode de moments, dans le cas schématique d'une bande s non dégénérée d'un cristal cubique simple (§ 2). Pour étudier la tension superficielle nous étudions de façon similaire un cristal cubique simple coupé suivant un plan (100) (§ 3). Nous montrons que la connaissance des premiers moments suffit en fait pour obtenir une expression satisfaisante de ces deux quantités. Ceci nous permet d'envisager l'utilisation de cette méthode de moments à des cas plus réalistes.

I. INTRODUCTION.

La connaissance de l'énergie interne d'un système est une donnée utile à son étude physique. La variation en fonction de sa structure permet, en particulier d'étudier la stabilité relative des diverses phases, leurs chaleurs latentes de transformation, la tension superficielle, les énergies de faute d'empilement... etc.

En dépit de son importance, l'énergie de cohésion n'a été calculée que pour peu de métaux. Le calcul se heurte en effet à de nombreuses difficultés théoriques. Wigner et Seitz^(II.1) ont, les premiers, développé une méthode cellulaire pour le sodium, qui, par la suite, a surtout été appliquée aux métaux alcalins^(II.2).

Expérimentalement les métaux de transition montrent une très forte cohésion^(II.3) (8,7eV/at pour le tungstène, à comparer avec 1,15 eV/at pour le sodium), de variation très grossièrement parabolique avec le remplissage de la bande d. Elle présente un maximum pour les métaux réfractaires du milieu des 2^e et 3^e séries, séries où il n'y a pas de complications magnétiques comme dans la première. La régularité de ce maximum, que l'on retrouve aussi dans les constantes élastiques, les températures de fusion, ..., suggère que la cohésion des métaux de transition doit être reliée à la formation de la bande d dans le solide.

Qualitativement cette variation avec le remplissage de la bande d peut se comprendre si l'on se rappelle que les fonctions de Bloch passent d'un caractère liant en bas de bande à un caractère antiliant en haut de bande. La cohésion augmente avec le nombre d'états liants et passe par un maximum quand tous les états surtout liants sont occupés, les états surtout antiliants vides, c'est-à-dire pour une bande approximativement à moitié remplie^(II.4,II.5).

Il semble alors justifié d'étudier l'énergie de cohésion dans l'approximation des liaisons fortes en supposant les électrons indépendants. En effet, l'énergie de cohésion s'écrit comme

la différence des énergies des atomes isolés et des atomes dans le solide. Or on peut penser que les effets que l'on néglige, dûs en particulier aux corrélations et à l'échange, se compenseront approximativement dans les atomes isolés et dans le solide. Ils donneront des corrections qu'on peut espérer être secondaires dans l'évaluation de l'énergie de cohésion (II.4, II.6).

On peut s'en convaincre par le raisonnement suivant : le théorème du viriel relie les valeurs moyennes de l'énergie cinétique T et de l'énergie potentielle V , soit :

$$2 \langle T \rangle = \langle \mathbf{r} \cdot \nabla V \rangle$$

Dans le cas où le potentiel s'écrit comme une somme d'interaction coulombiennes, nous avons $2 \langle T \rangle = -\langle V \rangle$.

L'énergie totale $E = \langle T \rangle + \langle V \rangle$ est donc égale à $-\langle T \rangle$. L'énergie de cohésion s'écrit alors comme la différence entre l'énergie cinétique des atomes isolés et du solide, soit :

$$E_c = \frac{1}{N} T_{at} - \frac{1}{N} \sum_k T_k$$

avec

$$\begin{aligned} T_k &= \langle k | \frac{p^2}{2m} | k \rangle = \sum_i |a_i|^2 \langle \phi_i | \frac{p^2}{2m} | \phi_i \rangle + \sum_{i,j} a_i^* a_j \langle \phi_i | \frac{p^2}{2m} | \phi_j \rangle \\ &= T_{at} + \sum_{i,j} a_i^* a_j \langle \phi_i | \frac{p^2}{2m} | \phi_j \rangle \end{aligned}$$

où l'on a utilisé le développement usuel en liaisons fortes en fonction des orbitales atomiques $|\phi_i\rangle$: $|k\rangle = \sum_i a_i |\phi_i\rangle$.

L'énergie cinétique s'élimine et l'énergie de cohésion s'exprimera directement en fonction des intégrales de recouvrement.

L'énergie de cohésion s'écrit alors simplement :

$$E_c = p_0 \int^{E_F} (E_0 - E) n(E) dE \quad (II.1)$$

où E_0 est l'énergie de l'atome isolé, $n(E)$ la densité d'états du solide, comptée par états électroniques d'un atome, E_F son énergie

de Fermi, et p_0 le nombre total d'états dans la bande (10 pour une bande d ou 2 pour une bande s). Si z est le nombre d'électrons par atome dans la bande, E_F est donné par

$$z = p_0 \int^{E_F} n(E) dE \quad (II.2)$$

Nous allons étudier l'énergie de cohésion des métaux de variation en traitant le cas schématique d'une bande s non dégénérée d'un cristal cubique simple. Nous utiliserons la méthode des moments que nous avons développé au chapitre précédent, qui permet comme nous l'avons souligné, d'obtenir la densité d'états et l'énergie de cohésion directement, sans passer par le calcul des états propres. Dans ce cas simple, tous les moments peuvent être calculés exactement et resommés pour déterminer la fonction caractéristique. Nous montrerons que la connaissance des premiers moments suffit en fait pour obtenir une expression très satisfaisante de l'énergie de cohésion.

Les conclusions de notre étude sur ce cas simplifié, montrent que la méthode des moments peut s'appliquer utilement à l'étude des cas réels plus complexes (bande dégénérée, structures cristallines plus compliquées...) où seul le calcul des premiers moments est aisé. C'est ainsi qu'en utilisant le second moment de la densité d'états, nous effectuerons un calcul grossier de l'énergie de cohésion de quelques structures de métaux de transition.

II. ENERGIE DE COHESION.

Nous étudions tout d'abord le cas d'une bande non dégénérée d'un cristal cubique simple^(II.7). Pour cela, nous calculons les moments de la densité d'états qui s'obtiennent tous exactement (§ 1). Puis nous décrivons l'allure générale de la variation de l'énergie de cohésion en fonction du remplissage de la bande (§ 2). Nous montrons que l'énergie de cohésion s'exprime directement en fonction d'un développement convergent des moments, pour une bande à moitié pleine (§ 3). Pour un remplissage quelconque de la bande, en ajustant une courbe aux premiers moments, nous obtenons des valeurs en très bon accord avec celles que donne un calcul direct à la machine^(II.12) (§ 4). Ces conclusions justifient l'utilisation de cette méthode à des cas plus complexes. C'est ainsi qu'en utilisant le second moment de la densité d'états, nous avons fait quelques applications physiques succinctes au cas réel d'une bande d dégénérée de quelques structures de métaux de transition (§ 5). La variation générale de l'énergie de cohésion dans une série de transitions et la stabilité relative des phases CC et CFC sont ainsi raisonnablement expliquées^(II.3,II.8).

1. Moments de la densité d'états d'un cristal cubique simple.

Toutes les intégrales de recouvrement d'un cristal cubique simple sans dégénérescence sont égales, et nous avons vu au chapitre précédent qu'en négligeant les intégrales de type α , les moments de la densité d'états centrés sur l'énergie de l'atome isolé E_0 s'écrivaient :

$$\begin{aligned} \mu_{2p+1} &= 0 \\ \mu_{2p} &= \beta^{2p} P_{2p} \end{aligned} \quad (\text{II.3})$$

où $\beta = \langle \phi_i | V_j | \phi_j \rangle$ est l'intégrale de recouvrement et P_{2p} le nombre de chemins qui vont d'un atome au même atome en passant par $2p-1$ atomes premiers voisins deux à deux.

P_{2p} se calcule aisément dans le cas d'un réseau cubique simple. En effet à une dimension, le nombre de chemins qui va d'un point d'un réseau au même point après $2p$ sauts faits sur des atomes premiers voisins, est le même que celui d'une marche aléatoire soit C_{2p} . Ce calcul des chemins P_{2p} dans le cube peut se décomposer suivant trois marches aléatoires suivant les trois directions du cube. Posons $2p = 2\alpha_1 + 2\alpha_2 + 2\alpha_3$. On fera $2\alpha_1$ sauts suivant Ox , $2\alpha_2$ sauts suivant Oy , et $2\alpha_3$ sauts suivant Oz . Leur nombre total sera $C_{2\alpha_1}^{\alpha_1} C_{2\alpha_2}^{\alpha_2} C_{2\alpha_3}^{\alpha_3}$. Mais il faut compter le nombre de façons de choisir $2\alpha_1$ sauts sur Ox , $2\alpha_2$ sauts sur Oy , $2\alpha_3$ sauts sur Oz parmi les $2p$ sauts totaux. Finalement P_{2p} s'écrira :

$$P_{2p} = \sum_{\substack{\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 = p \\ \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3}} C_{2\alpha_1}^{\alpha_1} C_{2\alpha_2}^{\alpha_2} C_{2\alpha_3}^{\alpha_3}$$

soit pour le moment d'ordre $2p, \mu_{2p}$:

$$\mu_{2p} = \beta^{2p} \sum_{\substack{\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 = p \\ \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3}} \frac{2p!}{(\alpha_1!)^2 (\alpha_2!)^2 (\alpha_3!)^2} \quad (II.4)$$

Dans ce cas simple, il est possible de resommer la série (I.26) génératrice de la fonction caractéristique, comme nous l'a fait remarquer C.Thibaudier^(II.9, II.12). En effet la fonction de Bessel $J_0(2x)$ se développe suivant la série^(II.14) :

$$J_0(2x) = \sum_{r=0}^{\infty} \frac{(ix)^{2r}}{(r!)^2}$$

La fonction caractéristique correspondant aux moments μ_p donnés par l'équation (II.3) s'écrit alors :

$$f(x) = \sum_{p=0}^{\infty} \frac{(-ix)^p}{p!} \mu_p = J_0^3(2\beta x) \quad (II.5)$$

soit pour la densité d'états par atome et par spin

$$n(E) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ixE} f(x) dx = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ixE} J_0^3(2\beta x) dx \quad (II.6)$$

On peut donc calculer exactement la densité d'états en effectuant à la machine la transformée de Fourier de $J_0^3(2\beta x)$. Cette expression a déjà été obtenue pour le spectre de fréquence des phonons en utilisant directement les relations de dispersion (II.10). La densité d'états est en accord avec des calculs antérieurs effectués sur le spectre des électrons en intégrant point par point l'énergie des états propres (II.11, II.12) (figure 4).

La connaissance de la fonction caractéristique permet, sans calculer explicitement la densité d'états, de connaître son comportement près des points singuliers, comme nous l'avons déjà remarqué dans le chapitre I (§ 1.4).

A l'aide de la forme asymptotique de $J_0^3(2\beta x)$ et des propriétés des transformées de Fourier, il est aisé de montrer (appendice A.1) que la densité d'états est singulière aux extrémités du spectre $E = \pm 6\beta = \pm E_{\max}$ où elle se comporte en $\sqrt{|E| - E_{\max}}$ et aux points $E = \pm 2\beta = \pm \frac{E_{\max}}{3}$ où elle a une discontinuité de pente infinie.

Nous retrouvons ainsi les anomalies de Van Hove (II.13) que l'on étudie généralement par d'autres méthodes. Elles sont très visibles sur la courbe numérique de la densité d'états (figure 4). Rappelons que nous avons déjà obtenu la forme de la densité d'états aux extrémités du spectre en étudiant directement la forme asymptotique des moments dans le chapitre I (4.2).

Enfin remarquons que dans ce cas simple, il serait facile de tenir compte des intégrales de recouvrement de type α . Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, elles conduisent simplement à un déplacement global de la bande en énergie, et la densité d'états s'écrirait :

$$n(E) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ix(E-\alpha)} J_0^3(2\beta x) dx \quad (\text{II.7})$$

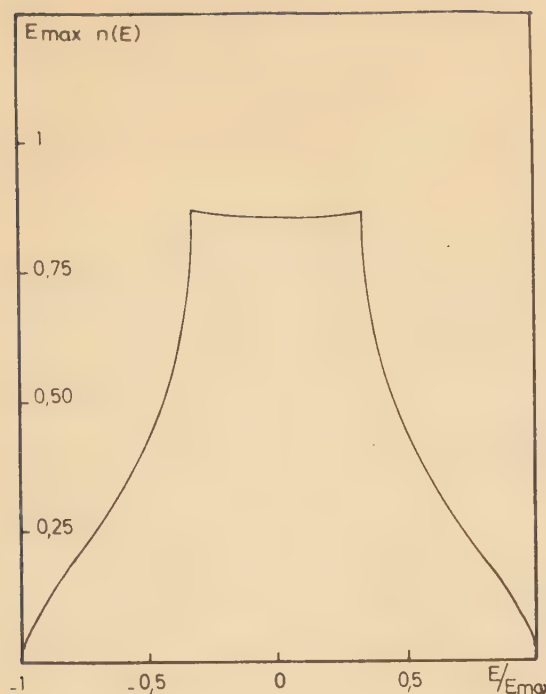


FIG 4 : Densité d'états d'une bande s d'un cristal cubique simple (calcul à la machine)

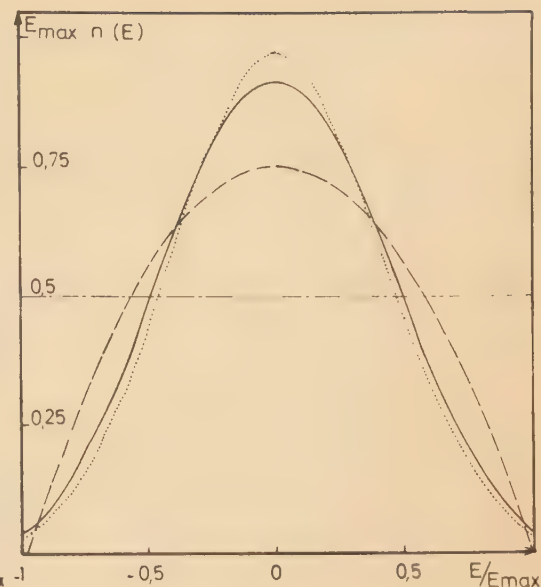


FIG 6 : Densité d'état d'un cristal cubique simple courbes approchées aux premiers moments.

— constante gaussienne
 --- parabole -.- série d'Edge-worth ajustée aux 4 premiers moments.

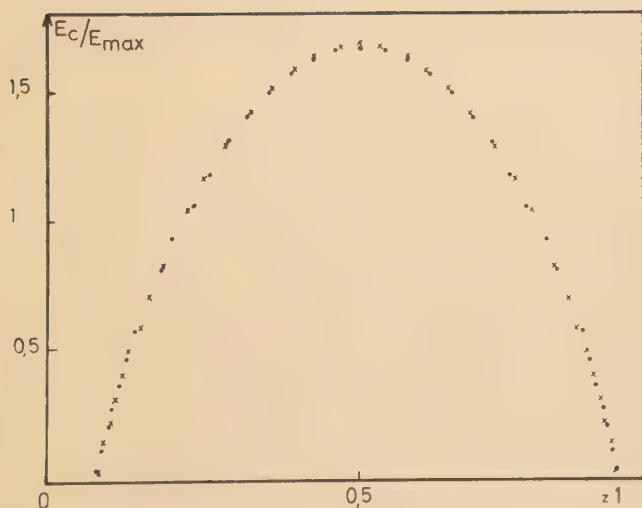


FIG 5 : Energie de cohésion d'un cristal cubique simple en fonction du remplissage de la bande s

x calcul exact à la machine.
 • calcul approché à partir de la série d'Edgeworth



FIG 7 : Calcul approché de l'énergie de cohésion d'un cristal cubique simple à partir des courbes de densité d'états de la FIG 6

— constante gaussienne
 --- parabole -.- série d'Edge-worth

2. Variation de l'énergie de cohésion avec le remplissage de la bande.

En prenant comme zéro d'énergie, l'énergie de l'atome isolé, l'équation (II.1) donnant l'énergie de cohésion s'écrit pour une bande non dégénérée :

$$E_c = - \int^{E_F} n(E) dE \quad (\text{II.1bis})$$

Rappelons que le niveau de Fermi est fixé par le remplissage de la bande, soit si z est le nombre d'électrons par atome dans la bande :

$$z = \int^{E_F} n(E) dE \quad (\text{II.2bis})$$

La dérivée de E_c par rapport à z s'écrit alors :

$$\frac{dE_c}{dz} = - E_F \quad (\text{II.8})$$

L'énergie de cohésion, nulle aux deux bouts de la bande, passe donc par un maximum au milieu de la bande. Sa courbure $\frac{d^2 E_c}{dz^2} = - \frac{1}{n(E_F)}$ est en effet toujours négative. L'énergie de cohésion aura donc une variation d'allure parabolique quelque soit la forme exacte de la densité d'états. C'est bien ce que vérifieront nos calculs effectués à partir de la densité d'états exacte ou de différentes courbes approchées (figures 5 et 7).

Si l'on tenait compte de la dérive de la bande, ces conclusions sur la variation de l'énergie de cohésion en fonction du remplissage de la bande seraient légèrement altérées. Avec une dérive α négative, l'énergie de cohésion serait maximum pour une bande un peu plus qu'à moitié pleine.

3. Calcul de l'énergie de cohésion pour une bande à moitié pleine

Nous allons montrer que l'énergie de cohésion s'exprime directement par un développement rapidement convergent en fonction des moments μ_{2p} de la densité d'états, pour une bande à moitié pleine, c'est-à-dire $E_F = 0$.

Soit $2E_{\max} = 12 \beta$ la largeur de la bande, l'équation (II.1bis) s'écrit alors pour une bande à moitié pleine :

$$E_c = - \int_{-E_{\max}}^0 E n(E) dE = E_{\max} \int_0^{E_{\max}} n(E) \left[1 - \left(1 - \frac{E^2}{E_{\max}^2} \right) \right]^{1/2} dE \quad (\text{II.9})$$

soit, en développant $\left[1 - \left(1 - \frac{E^2}{E_{\max}^2} \right) \right]^{1/2}$:

$$E_c = E_{\max} \int_0^{E_{\max}} n(E) \left[\sum_{p=0}^{\infty} a_p \left(1 - \frac{E^2}{E_{\max}^2} \right)^p \right] dE$$

$$a_0 = 1 \quad a_1 = -\frac{1}{2}$$

avec

$$a_p = -\frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \dots (2p-3)}{2^p p!} \quad \text{pour } p = 2, 3, \dots$$

(II.10)

En introduisant les moments μ_{2p}^0 , l'énergie de cohésion d'une bande à moitié remplie s'écrit :

$$(E_c)_{E_F=0} = \frac{1}{2} E_{\max} \sum_{p=0}^{\infty} a_p v_{2p} \quad (\text{II.11})$$

où les v_{2p} sont reliés aux moments par :

$$\frac{1}{2} v_{2p} = \int_0^{E_{\max}} n(E) \left(1 - \frac{E^2}{E_{\max}^2} \right)^p dE = \frac{1}{2} \sum_{r=0}^{\infty} C_p^r (-1)^r \frac{\mu_{2r}^0}{E_{\max}^{2r}} \quad (\text{II.12})$$

Quand p tend vers l'infini, les moments $\frac{\mu_{2r}^0}{E_{\max}^{2r}}$ tendent vers zéro.

Il en est de même des v_{2p} qui leur sont reliés par l'équation (II.12). La série $\sum_{p=0}^{\infty} a_p v_{2p}$ est donc convergente. En fait le calcul numérique montre qu'elle converge même assez rapidement.

Nous avons effectué le calcul de l'énergie de cohésion pour une bande s en approchant la série (II.11) par un petit nombre des premiers termes allant en augmentant successivement. Ces résultats numériques sont portés sur le tableau II.1.

Tableau II.1

Nombre de termes dans la série	Ordre des moments nécessaires	Energie de cohésion
2	2	0,29 $E_{\max}$
3	6	0,24 $E_{\max}$
4	8	0,21 $E_{\max}$
5	10	0,20 $E_{\max}$
7	14	0,19 $E_{\max}$

Un calcul numérique à la machine, à partir de la densité d'états exacte donnée par l'équation (II.6), conduit à une valeur de 0,17 $E_{\max}$. Nous obtenons ainsi une assez bonne estimation de l'énergie de cohésion, par valeurs supérieures, en ne gardant qu'un très petit nombre de termes $a_p v_{2p}$, c'est-à-dire un petit nombre de moments, dans la série (II.11) qui donne E_c pour une bande à moitié pleine (par exemple $E_c = 0,19 E_{\max}$ avec 7 moments).

4. Calcul de l'énergie de cohésion pour un remplissage quelconque de la bande.

On comprend aisément que la connaissance d'un petit nombre de moments suffise pour obtenir une bonne valeur de l'énergie de cohésion pour une bande à moitié pleine. Les grands moments déterminent surtout la forme des ailes de la densité d'états ; en particulier, comme nous l'avons vu dans le chapitre I, leur forme asymptotique peut se relier directement à la forme de la densité d'états aux extrémités de la bande.

En fait, même pour un remplissage quelconque de la bande, nous allons voir, en comparant avec un calcul numérique exact, que nous obtenons une expression approchée de l'énergie de cohésion très satisfaisante, en utilisant pour la densité d'états, une courbe analytique ajustée à ses premiers moments.

a) Calcul numérique exact.

Nous avons vu que la densité d'états s'écrivait comme la transformée de Fourier de $J_0^3(2\beta x)$ (équation II.6). Nous utilisons cette équation, qu'il n'est pas possible d'intégrer analytiquement, pour faire un calcul numérique, à la machine, de l'énergie de cohésion (*).

Nous avons représenté sur la figure 5 la variation de l'énergie de cohésion en fonction du remplissage d'une bande s (sans tenir compte de la dégénérescence de spin). La courbe a bien une allure parabolique avec une valeur maximum $E_c = 0,167E_{ma}$ pour une bande à moitié remplie.

Nous allons comparer ce calcul numérique avec diverses approximations simples à partir des premiers moments.

(*) Ce calcul numérique a été effectué en collaboration avec C.Thibaudier (cf. Réf. (II.12)).

b) Calcul analytique approché.

Les valeurs numériques des premiers moments, donnés par l'équation (II.3), s'écrivent :

$$\begin{aligned} \mu_0 &= 1 \\ \mu_2 &= 6\beta^2 \\ \mu_4 &= 90\beta^4 \\ \mu_6 &= 1860\beta^6 \end{aligned} \quad \text{soit un rapport } \frac{\mu_4}{\mu_2^2} = 2,5 \quad (\text{II.13})$$

Nous allons calculer la variation de l'énergie de cohésion en fonction du remplissage de la bande s, en approchant la densité d'états par quelques courbes analytiques simples, ajustées aux premiers moments. Nous utiliserons successivement pour la densité d'états, une constante, une parabole, une gaussienne et une série d'Edgeworth ajustée aux 4 premiers moments. Ces courbes sont représentées sur la figure 6. La figure 7 représente la variation de l'énergie de cohésion correspondante.

Nous avons rassemblé dans le tableau II.2, les caractéristiques de ces diverses approximations, en particulier, la comparaison de leurs premiers moments avec ceux de la densité d'états exacte, et la valeur de l'énergie de cohésion pour une bande à moitié remplie. Les calculs détaillés se trouvent dans l'appendice A.2.

Toutes les approximations conduisent à une variation similaire de l'énergie de cohésion, en fonction du remplissage de la bande s. Le premier modèle, où nous approchons la densité d'états par un rectangle, est évidemment beaucoup trop grossier. Il est malgré tout intéressant, car il conduit à une variation parabolique de l'énergie de cohésion en fonction du remplissage z de la bande s, soit :

$$E_c = E_{\max} z(1 - z)$$

Tableau II.2

Densité d'états	Premiers moments	$\frac{\mu_4}{\mu_2^2}$	$(E_c)_{E_F} = 0$
exacte	$\mu_0 = 1$ $\mu_2 = 6\beta^2$ $\mu_4 = 90\beta^4$ $\mu_6 = 1860\beta^6$	2,5	0,167 $E_{\max}$
rectangle	$\mu_0 = 1$ $\mu_2 \approx 12\beta^2$ $\mu_4 \approx 260\beta^4$	1,8	0,25 $E_{\max}$
Parabole	$\mu_0 = 1$ $\mu_2 \approx 7\beta^2$ $\mu_4 \approx 108\beta^4$ $\mu_6 \approx 740\beta^6$	2,1	0,187 $E_{\max}$
Gaussienne	μ_0, μ_2 exacts $\mu_4 = 108\beta^4$ $\mu_6 = 3240\beta^6$	3	0,163 $E_{\max}$
Série d'Edgeworth	μ_0, μ_2, μ_4 exacts $\mu_6 = 1620\beta^6$	2,5	0,166 $E_{\max}$

Nous voyons que la courbe obtenue à partir de la série d'Edgeworth, ou même à partir d'une gaussienne (figure 7), est pratiquement confondue avec celle obtenue à partir de la densité d'états exacte (figure 5). Quantitativement, il est donc tout à fait satisfaisant d'utiliser une gaussienne ajustée au second moment, ou mieux une série d'Edgeworth aux 4 premiers moments. Rappelons ici qu'elle s'écrit (cf. chapitre I) :

$$n(E) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\mu_2} e^{-\frac{E^2}{2\mu_2}} \left[1 + \frac{\mu_4 - 3\mu_2^2}{24\mu_2^2} \left(3 - \frac{6E^2}{\mu_2} + \frac{E^4}{\mu_2^2} \right) \right]$$

Il semble inutile de tenir compte des moments d'ordre supérieur, comme on peut le faire dans une série d'Edgeworth.

Nos résultats sur ce modèle simple montrent que l'énergie de cohésion n'est pas sensible à la forme exacte de la densité d'états. La connaissance des premiers moments de la densité d'états suffit pour obtenir une bonne estimation de l'énergie de cohésion, quelque soit le remplissage de la bande.

Cette méthode peut ainsi s'appliquer à des cas plus complexes (bande d dégénérée, ...) où seul le calcul des premiers moments est aisé. Nous allons l'utiliser pour quelques explications physiques simples.

5. Application à des cas physiques.

a) Dégénérescence de la bande d.

Nous avons vu dans le chapitre I (§ 3.4) que dans le cas d'une bande dégénérée, les moments n'étaient plus donnés par une expression aussi simple que l'équation (II.3).

Pour une bande d, les intégrales de recouvrement dépendent de l'orientation des premiers voisins et du type des fonctions d. Ainsi, pour un même métal, ces intégrales de recouvrement n'auront pas la même valeur dans les structures cubique à faces cen-

trées (CFC) et hexagonal compact (HC). Dans le cas d'une bande s, ces deux structures donnaient la même densité d'états ; elles ne diffèrent, en effet, que par l'orientation de leurs premiers voisins (empilement compact de plans denses ABCABC... pour la structure CFC, et ABAB... pour la structure HC).

Pour faire une étude complète de l'énergie de cohésion des métaux de transition, il faudrait connaître la variation de l'intégrale de recouvrement, à la fois pour un même métal (c'est-à-dire une même charge effective) dans les différentes structures cristallines possibles, et dans une même structure cristalline pour différents remplissages de la bande d.

En fait, nos informations sur les intégrales de recouvrement sont très partielles, et nous ne pourrions donner que des estimations assez grossières pour certaines structures de quelques métaux de transition. Dans un calcul précis, il faudrait aussi tenir compte des intégrales de dérive α .

Enfin remarquons que, le calcul des moments d'ordre élevé devient vite complexe et en pratique seul le calcul numérique des premiers moments est aisé.

b) Variation de l'énergie de cohésion avec le remplissage de la bande d.

Expérimentalement^(II.3) les métaux de transition montrent une variation d'allure parabolique en fonction du remplissage de la bande d, sauf pour les métaux de la première série où interviennent vraisemblablement des complications magnétiques (figure 8).

Malgré les difficultés d'une étude précise de la variation de l'énergie de cohésion en fonction du remplissage de la bande d, nous pouvons en donner une estimation grossière en la calculant dans une structure donnée (par exemple CC), et en négligeant toute variation des intégrales de recouvrement avec la charge effective. Nous prendrons pour densité d'états, une gaussienne ajustée au second moment réel d'un métal du milieu d'une

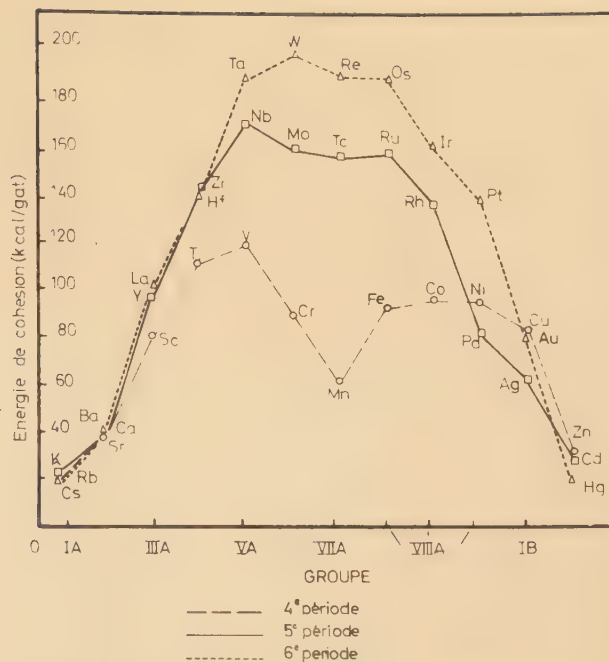


FIG 8 Valeurs expérimentales de l'énergie de cohésion (en kcal/gat) des métaux de transition. (d'après K A Gschneider II³)



FIG 9 : Variation de l'énergie de cohésion des métaux de transition (de structure CC) en fonction du remplissage de la bande d.

série, par exemple le chrome. Ceci semble assez raisonnable, car d'une part les intégrales de recouvrement varient peu avec la charge effective, comme le montre la comparaison de celles du chrome et du fer^(II.18,II.19), d'autre part, les différentes structures conduisent à des premiers moments assez proches. Par exemple, le nombre de voisins dans la structure CFC est plus grand que dans la structure CC, mais la valeur des intégrales de recouvrement semble plus faible^(II.17,II.18,II.19).

Nous utilisons pour le calcul du second moment de la densité d'états d'un métal de transition CC, la valeur des intégrales de recouvrement calculées par Asdente et Friedel^(II.18) pour le chrome. Rappelons que pour une bande d, le second moment μ_2 s'écrit :

$$\mu_2 = \sum_{\substack{i \neq 0 \\ \lambda_1 \lambda_2}} \langle \phi_{\lambda_1 0} | V - V_0 | \phi_{\lambda_2 i} \rangle$$

où $|\phi_{\lambda i}\rangle$ représente une des cinq fonctions d centrée sur le site i, la sommation sur λ_1 et λ_2 portant sur toutes les valeurs possibles du moment orbital. Nous obtenons ainsi une valeur de 15(eV) pour le second moment μ_2 , de la densité d'états du chrome, pour une largeur de bande de 4 eV.

Pour obtenir la variation de l'énergie de cohésion en fonction du remplissage de la bande d, nous prenons pour densité d'états une gaussienne ajustée au second moment, soit :

$$n(E) = \frac{1}{\sqrt{2\pi \frac{\mu_2}{5}}} e^{-\frac{E^2}{2 \frac{\mu_2}{5}}} \quad (\text{II.14})$$

Nous calculons l'énergie de cohésion, comme dans le cas simple précédent (appendice A.2), mais nous remplaçons, dans les équations (II.1) et (II.2), p_0 par 10, nombre d'états total dans la bande d. La figure 9 représente la variation de l'énergie de cohésion obtenue ainsi en utilisant le second moment $\mu_2 = 15(\text{eV})^2$ du chrome.

L'allure de la courbe est bien similaire à la courbe expérimentale des métaux de transition des 2e et 3e séries. (figure 8). Mais ce calcul ne peut être considéré que comme semiquantitatif, car il ne donne que la variation dans une structure donnée (CC), en négligeant de plus toute variation de l'intégrale de recouvrement avec la charge effective.

c) Comparaison des structures CC et CFC des métaux de transition.

Nous allons faire une comparaison très grossière des structures CC et CFC des métaux de transition du milieu des séries en étudiant l'énergie de cohésion de quelques métaux (nickel, CFC, chrome et fer CC) dont les intégrales de recouvrement ont été calculées.

Pour celà nous prendrons comme densité d'états une gaussienne ajustée au second moment (équation II.14). Pour une bande d à moitié remplie, l'énergie de cohésion correspondante s'écrit :

$$E_c = \frac{10}{\sqrt{2\pi}} \sqrt{\frac{\mu_2}{5}} \quad (\text{II.15})$$

Nous utilisons, pour la structure CFC la valeur des intégrales de recouvrement calculées par Fletcher^(II.17) pour le nickel, et pour la structure CC, celles du chrome^(II.18) et du fer^(II.19) calculées par Asdente et al.

Le tableau II.3 rassemble les résultats ainsi que les valeurs expérimentales.

Nous trouvons des valeurs théoriques de l'énergie de cohésion nettement plus grandes que les valeurs expérimentales dans le cas du chrome et du fer, et plus faibles dans le cas du nickel

Dans ce dernier cas, la petite valeur de μ_2 est due à une largeur anormalement faible de la bande du nickel^(II.20). Il est intéressant de déduire des valeurs expérimentales de l'énergie de cohésion des valeurs pour le second moment μ_2 de la densité d'états

Tableau II.3

	Cr (CC)	Fe (CC)	Ni (CFC)
μ_2 (eV) ²	15	22	$1,23 E_{\max}^2$ $= 2,25$
$2E_{\max}$ eV	₄ (II.18)	₆ (II.19)	_{2,7} (II.17)
$E_{c \text{ th}}$ eV/at	6,8	8	2,7
$E_{c \text{ exp}}^{\mathcal{L}(\text{II.3})}$ eV/at	4,1	4,3	4,4

Nous obtenons ainsi pour μ_2 dans le chrome une valeur de $5,2(\text{eV})^2$ et dans le nickel une valeur de $6,1(\text{eV})^2$ (ce qui correspond avec les calculs de Fletcher^(II.17) à une largeur de 4,4 eV pour la bande, ce qui paraît beaucoup plus raisonnable).

En conclusion, si l'accord quantitatif avec les valeurs expérimentales n'est pas très bon, nous trouvons bien que la structure CC est plus stable que la structure CFC pour les métaux du milieu des séries, en accord avec les résultats expérimentaux^(II.3). Mais on ne peut pas donner des conclusions trop affirmatives, car les résultats numériques dépendent du choix des intégrales de recouvrement.

Il serait intéressant de développer ces applications physiques en effectuant un calcul systématique des intégrales de recouvrement pour un même métal dans différentes structures (CC, CFC, HC). Ceci permettrait d'étudier la stabilité des diverses phases des métaux de transition.

III. TENSION SUPERFICIELLE.

Nous étudions maintenant la tension superficielle des métaux de transition^(II.7) par une méthode de moments en suivant un plan analogue à celui de l'étude de l'énergie de cohésion.

1. Introduction.

La tension superficielle est donnée par l'énergie libre associée à la création d'une surface dans le cristal. Si $n(E)$ et $n'(E)$ représentent respectivement la densité d'états du cristal parfait et du cristal coupé, E_F et E'_F leurs énergies de Fermi, la tension superficielle γ_s s'écrit dans l'approximation des liaisons fortes :

$$\gamma_s = p_0 \int_{E_F}^{E'_F} E n'(E) dE - p_0 \int_{E_F}^{E_F} E n(E) dE \quad (\text{II.16})$$

p_0 représente comme précédemment le nombre total d'états dans la bande, la densité d'états étant normalisée à l'unité. La variation non physique du niveau de Fermi entre le cristal parfait et le cristal coupé provient de l'emploi d'une méthode de Hartree non self-consistante pour le potentiel. Nous négligeons sa variation entre les atomes libres et les atomes situés à l'intérieur ou sur la surface du cristal. Nous négligeons aussi toute modification de l'arrangement atomique au voisinage de la surface.

On s'attend à une variation de la tension superficielle des métaux de transition en fonction du remplissage de la bande d , d'allure similaire à celle de l'énergie de cohésion. Il y a actuellement peu de mesures de la tension superficielle des métaux de transition solides, mais les expériences faites sur les métaux liquides^(II.21) montrent bien une variation grossièrement parabolique avec un maximum pour les métaux du milieu des 2e et 3e séries, comme pour l'énergie de cohésion.

Le calcul de la tension superficielle pose des problèmes délicats, car le réseau reste périodique dans deux directions, mais non suivant la troisième. Cela n'a guère été étudié jusqu'à présent dans l'approximation des liaisons fortes, sinon pour l'étude des états de surface des chaînes linéaires^(II.22). La méthode des moments permet d'étudier simplement ce cas de cristaux où la périodicité du réseau est détruite.

Nous étudierons ici le cas schématique d'une bande non dégénérée d'un cristal cubique simple coupé par un plan dense (100), la méthode de calcul pouvant s'étendre aisément à d'autres plans de coupure. Le calcul de la tension superficielle sera mené de façon similaire à celui de l'énergie de cohésion et nos conclusions seront analogues. La connaissance de la variation des premiers moments, due à la coupure, suffit pour obtenir une bonne évaluation de la tension superficielle.

2. Moments de la densité d'états d'un cristal cubique simple coupé suivant un plan (100).

Nous avons vu que le calcul des moments de la densité d'états se ramène à un calcul de chemins P_{2p} , partant et revenant au même atome, en passant par $2p-1$ atomes deux à deux premiers voisins. Soient N_s et N_v le nombre d'atomes en surface et en volume, et supposons la surface perpendiculaire à Ox . Le principe du calcul de la variation du nombre de circuits sera le même que pour le cristal parfait.

Nous décomposons P_{2p} suivant trois marches aléatoires suivant les axes du cube, soit $2p = 2\alpha_1 + 2\alpha_2 + 2\alpha_3$. Le calcul des marches suivant Oz et Oy est identique au cristal parfait, mais il faut supprimer suivant Ox tous les chemins qui, partant par exemple de i_1 , y reviennent après $2\alpha_1$ sauts en ayant traversé la surface. Il y a une correspondance biunivoque entre ces chemins et ceux qui, partant de i_1 , arrivent après $2\alpha_1$ sauts au symétrique de i_1 par rapport au premier plan fictif en dehors du cristal

(sur la figure 10, P représente le plan de surface, et i_1' est le symétrique de i_1 par rapport à i_1). Si l'atome i_1 est sur le $r^{\text{ème}}$ plan à partir de la surface, le nombre de ces chemins est

$C_{2\alpha_1}^{\alpha_1-r-1}$, avec $r \leq \alpha_1 - 1$. Le nombre total de chemins dont il faut tenir compte pour un atome du $r^{\text{ème}}$ plan, s'écrit donc

$$C_{2\alpha_1}^{\alpha_1} - C_{2\alpha_1}^{\alpha_1-r-1}$$

La variation $\delta\mu_{2p}$ du moment d'ordre $2p$, introduite par la coupure, est alors donnée par :

$$\delta\mu_{2p} = -\beta^{2p} \sum_{\substack{\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 = p \\ 1 \leq \alpha_1 \leq p \\ 0 \leq \alpha_2, \alpha_3 \leq p}} C_{2p}^{2\alpha_1} C_{2p-2\alpha_1}^{2\alpha_2} C_{2\alpha_2}^{\alpha_2} C_{2\alpha_3}^{\alpha_3} \sum_{r=0}^{\alpha_1-1} C_{2\alpha_1}^{\alpha_1-r-1}$$

Soit :

$$\delta\mu_0 = 0$$

$$\delta\mu_{2p} = -\frac{\beta^{2p}}{2} \sum_{\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 = p} \frac{2p!}{2\alpha_1! (\alpha_2!)^2 (\alpha_3!)^2} (2^{2\alpha_1} - C_{2\alpha_1}^{\alpha_1}) \quad (\text{II.17})$$

$$\delta\mu_{2p+1} = 0$$

Nous avons posé les moments :

$$\mu'_{2p} = \mu_{2p} + \frac{N_s}{N_v} \delta\mu_{2p} \quad (\text{II.18})$$

et pour la densité d'états $n(E)$ perturbée par la surface :

$$n'(E) = n(E) + \frac{N_s}{N_v} \delta n(E) \quad (\text{II.19})$$

$\delta\mu_{2n}$ est toujours négatif ($2^{2\alpha} > C_{2\alpha}^{\alpha}$), et tous les moments de la densité d'états $n'(E)$ sont diminués, sauf le moment d'ordre zéro qui reste inchangé. L'aire totale de $\delta n(E)$ est donc nulle. Les moments impairs sont nuls, et $\delta n(E)$ est symétrique en énergie. Les grands moments étant négatifs, elle sera négative près des ailes mais elle aura une ou plusieurs oscillations (son aire totale

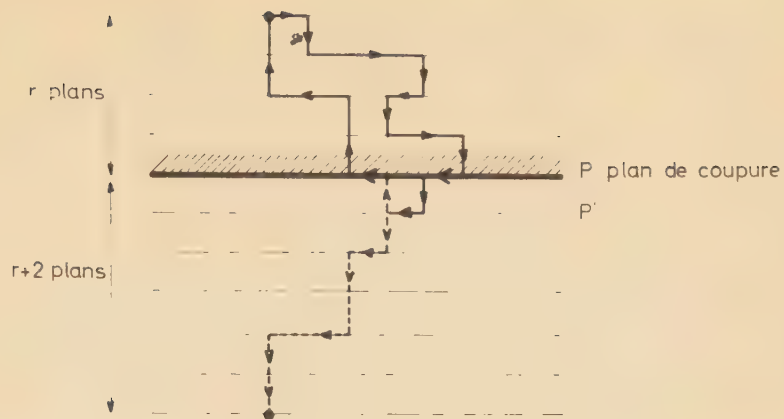


FIG 10 : Illustration du procédé de calcul des chemins P_{2p}

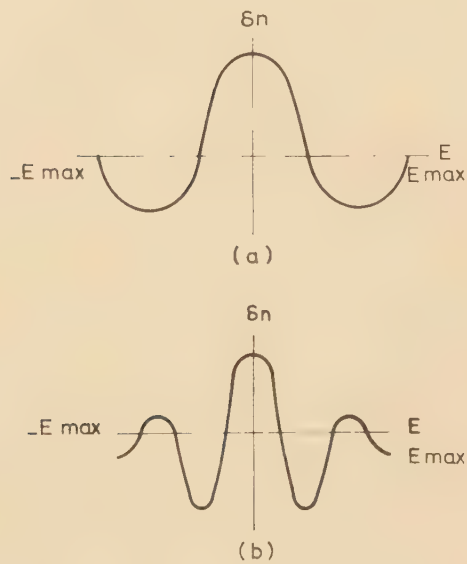


FIG 11 : Variation qualitative de la densité d'états $\delta n(E)$ entre le cristal coupé et le cristal parfait.

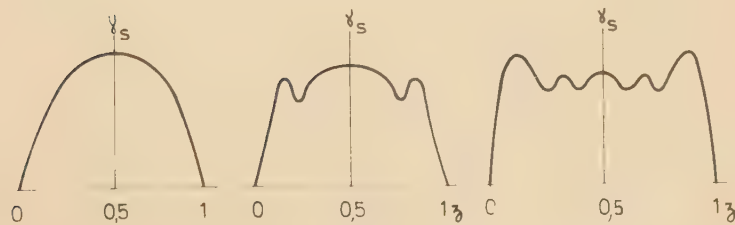


FIG 12 : Variation possible qualitative de la tension superficielle en fonction du remplissage de la bande S .

restant nulle). On peut prévoir, qualitativement une forme simple comme sur la figure 11a, ou avec des oscillations plus nombreuses comme sur la figure 11b.

Dans ce cas simple, il est possible, comme dans le cristal parfait de sommer la série des moments génératrice de la fonction caractéristique, en utilisant le développement en série de la fonction de Bessel $J_0(2x)$ (II.12). La fonction caractéristique de la densité d'états totale, s'écrit alors :

$$f(x) = J_0^3(2\beta x) - \frac{N_s}{2N_v} \left[J_0^2(2\beta x) \cos 2\beta x - J_0^3(2\beta x) \right]$$

La variation de la densité d'états introduite par la coupure, s'écrit donc :

$$\begin{aligned} \delta n(E) &= \frac{1}{4\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ixE} \left[J_0^3(2\beta x) - J_0^2(2\beta x) \cos 2\beta x \right] dx \\ &= \frac{1}{4\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ixE} \delta f(x) dx \end{aligned} \quad (\text{II.20})$$

Remarquons que $\delta f(x)$ n'est pas une fonction caractéristique au sens où nous l'avons défini dans le chapitre I. Ici $f(0) = 0$ et ne vaut pas 1 comme il se doit. On peut considérer $\delta f(x)$ comme la différence de deux fonctions caractéristiques $f_1(x)$ et $f_2(x)$ auxquelles correspondent $\delta n_1(E)$ et $\delta n_2(E)$. Nous avons vu que $J_0^3(2\beta x)$ représentait la fonction caractéristique de la densité d'états d'un cristal cubique simple. De la même façon, on peut montrer que $J_0^2(2\beta x)$ représente la fonction caractéristique de la densité d'état d'un cristal carré à 2 dimensions.

L'équation (II.20) montre donc que $\delta n(E)$ s'écrit comme différence de deux fonctions, représentant respectivement la densité d'états d'un cristal cubique simple et celle d'un cristal carré à deux dimensions déplacée de $+2\beta$ ou -2β en énergie à cause du cosinus $2\beta x$. La bande a bien pour largeur 12β , puisque celle d'un cristal carré à 2 dimensions est 8β .

La figure 13 représente la variation de la densité d'états $\delta n(E)$ obtenue en effectuant à la machine, le calcul de la trans-

formée de Fourier (II.20). Elle ressemble à la courbe qualitative de la figure 11b mais avec des infinités aux points $E = \pm 2\beta = \pm \frac{E_{\max}}{3}$ qui proviennent des singularités de Van Hove d'un cristal à 2 dimensions.

Il est possible, comme dans le cristal parfait, de connaître le comportement de $\delta n(E)$ près de ses points singuliers, (ou anomalies de Van Hove) sans faire un calcul explicite de (II.20)). Un raisonnement analogue à celui développé pour le cristal parfait (cf. appendice A.1) montre que la densité d'états est singulière aux extrémités de la bande $E = \pm E_{\max}$ où elle se comporte en $\sqrt{|E| - E_{\max}}$, et aux points $E = \pm \frac{E_{\max}}{3}$ où elle diverge en $\text{Log} \left| E \pm \frac{E_{\max}}{3} \right|$. Nous retrouvons bien ces caractéristiques sur la courbe numérique (figure 13).

Remarquons qu'il est difficile de tenir compte simplement des intégrales de dérive α , même par un calcul de perturbations. En effet, si le décompte des chemins qui traversent la surface est aisé et introduit, comme dans le cristal parfait, une dérive globale de la bande de α , celui des chemins qui passent sur la surface est beaucoup plus délicat car il intervient une modification de l'environnement et toutes les intégrales α ne sont plus égales. On peut penser que cet effet conduit peut-être aux bandes de Tamm. Par la suite, nous négligerons ces effets liés à la dérive.

3. Variation de la tension superficielle avec le remplissage de la bande dans le cas simple considéré.

Rappelons que la tension superficielle s'écrit pour une bande non dégénérée :

$$\gamma_s = \int_{E_F}^{E_F'} E n'(E) dE - \int E n(E) dE \quad (\text{II.16})$$

Nous calculons la variation non physique du niveau de Fermi en écrivant que le nombre d'électrons par atome reste constant, soit

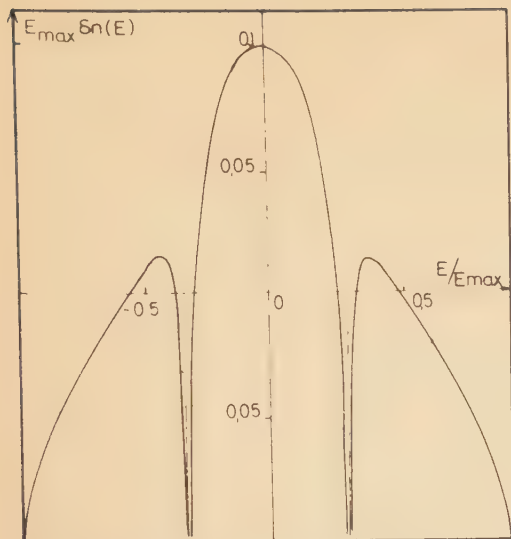


FIG 13 Variation de la densité d'états $\delta n(E)$ d'un cristal cubique simple coupé par un plan (100) (calcul numérique à la machine)

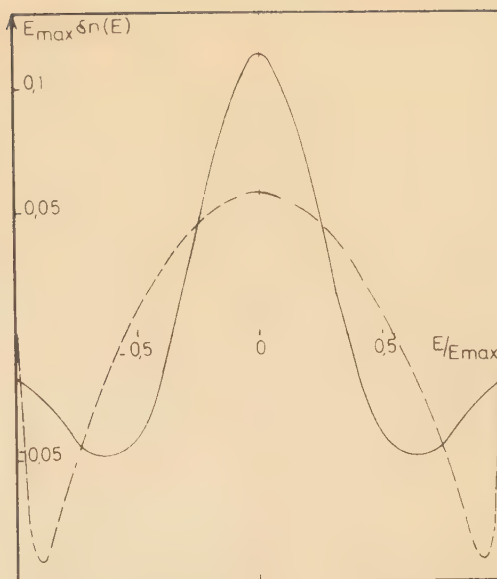


FIG 15 Courbe approchée pour la variation de la densité d'états $\delta n(E)$ d'un cristal cubique simple coupé par un plan (100)
 ———— Différence de deux paraboles
 ———— Différence de deux gaussiennes

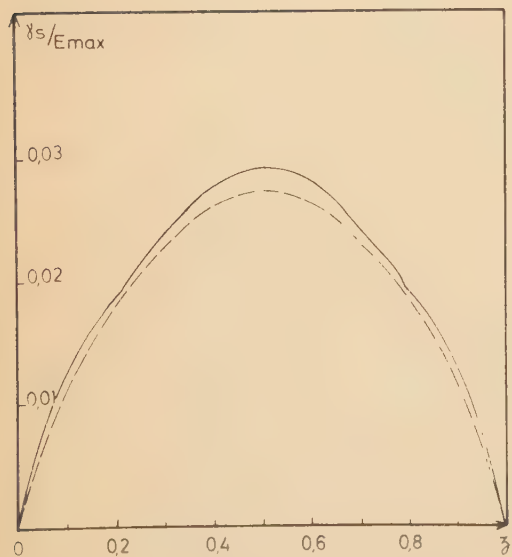


FIG 14 Tension superficielle par atome de surface d'un cristal cubique simple coupé par un plan (100)
 ———— Calcul numérique à la machine
 - - - - - Calcul approché avec le second moment

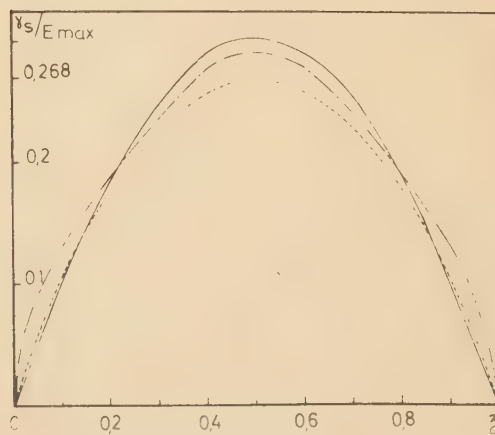


FIG 16 Calcul approché de la tension superficielle d'un cristal cubique simple coupé par un plan (100) à partir de $\delta n(E)$
 ———— Différence de deux paraboles pour $\delta n(E)$
 ———— Différence de deux gaussiennes pour $\delta n(E)$
 - - - - - Méthode de déphasage (d'après G. Allan^(22,23))

$$z = \int_{E_F'}^{E_F} n'(E) dE = \int_{E_F}^{E_F} n(E) dE$$

Au premier ordre en $\frac{N_s}{N_v}$, celà s'écrit :

$$(E_F - E_F') n(E_F) = \frac{N_s}{N_v} \int_{E_F}^{E_F} \delta n(E) dE \quad (\text{II.21})$$

La tension superficielle par atome de surface s'écrit alors :

$$\gamma_s = 2 \int_{E_F}^{E_F} \delta n(E) (E - E_F) dE \quad (\text{II.22})$$

Dérivons par rapport à E_F , et à z :

$$\frac{d\gamma_s}{dE_F} = - 2 \int_{E_F}^{E_F} \delta n(E) dE$$

$$\frac{d'\gamma_s}{dz} = 2(E_F' - E_F)$$

$$\text{et} \quad \frac{d^2\gamma_s}{dE_F^2} = - \delta n(E_F) \quad (\text{II.23})$$

D'une façon générale, la dérivée tend vers zéro par valeurs positives pour la borne inférieure du spectre, et par valeurs négatives pour la borne supérieure. Elle sera nulle au centre (bande à moitié pleine), mais sa variation exacte dépendra du détail de la densité d'états et du nombre de ses oscillations. Elle peut, en particulier avoir une variation d'allure parabolique en fonction du remplissage de la bande analogue à celle de l'énergie de cohésion. Mais elle peut aussi présenter des extrêma secondaires (figure 12).

La figure 14 représente le résultat d'un calcul machine^(*), de la tension superficielle en fonction du remplissage de la bande,

(*) Ce calcul numérique a été effectué en collaboration avec C.Thibaudier(II.12).

effectué à partir de la densité d'états exacte $\delta n(E)$ donnée par l'équation (II.20). Nous voyons que la courbe a une allure régulière, parabolique, quoique $\delta n(E)$ ait quatre oscillations (figure 13). Le calcul n'est peut-être pas assez précis pour décrire finement la petite oscillation de $\delta n(E)$, qui correspond dans la tension superficielle à un remplissage de 0,1 à 0,2 ou 0,8 à 0,9 électrons par atome.

Ce calcul numérique exact nous servira par la suite de test pour nos diverses approximations à partir des moments. Il conduit en particulier à une tension superficielle de valeur $0,0293 E_{\max}$ pour une bande à moitié pleine. Comme précédemment, l'utilité de ces méthodes approchées est qu'elles peuvent s'étendre facilement à des cas plus complexes.

4. Calcul approché de la tension superficielle pour une bande à moitié pleine dans le cas simple considéré.

Dans le cas d'une bande à moitié pleine, il n'y a pas de variation du niveau de Fermi et la tension superficielle aura un extremum. En effet la fonction $\delta n(E)$ est paire, et son aire total est nulle.

Un calcul identique à celui de l'énergie de cohésion donne la tension superficielle d'une bande non dégénérée à moitié pleine en fonction d'une série rapidement convergente des moments de la densité d'états, soit :

$$\gamma_s = E_{\max} \sum_{p=1}^{\infty} a_p \sum_{r=1}^{\infty} (-1)^r c_p^r \frac{\delta \mu_{2r}}{E_{\max}^{2r}} = E_{\max} \sum_{p=1}^{\infty} a_p \delta v_{2p} \quad (\text{II.2})$$

Les coefficients a_{2p} sont donnés par les équations (II.10)

Comme dans le cristal parfait, la série converge car la variation des moments $\frac{\delta \mu_{2p}}{E_{\max}^{2p}}$ tend vers zéro quand p tend vers l'infini. La convergence est même assez rapide comme nous le montre le calcul numérique présenté dans le tableau II.4.

Tableau II.4

Nombre de termes dans la série II	Ordre des moments nécessaires	Tension superficielle
1	2	0,014 $E_{\max}$
2	4	0,018 $E_{\max}$
3	6	0,021 $E_{\max}$
4	8	0,023 $E_{\max}$
6	12	0,024 $E_{\max}$

La comparaison avec le calcul numérique exact, montre que, nous obtenons ainsi une assez bonne estimation de la tension superficielle, par valeurs inférieures, en ne gardant qu'un petit nombre de termes dans la série (II.24). Ainsi avec 6 moments, nous obtenons une valeur de $0,024 E_{\max}$ à comparer avec la valeur exacte de $0,029 E_{\max}$.

Le rapport $\frac{E_c}{\gamma_s}$, voisin de 8, diminuerait encore si l'on tenait compte de moments d'ordre plus élevé. On s'attend à ce qu'il se rapproche de la valeur 6 que donnerait un calcul de liaisons coupées (l'énergie de cohésion correspondant à l'énergie de 3 liaisons, et la tension superficielle à une demie liaison). C'est bien ce que donne le calcul numérique exact qui conduit à un rapport $\frac{E_c}{\gamma_s}$ de 5,7, très proche donc de 6.

5. Calcul approché de la tension superficielle pour un remplissage quelconque de la bande dans le cas simple considéré.

Nous allons obtenir une expression approchée de la tension superficielle en fonction du remplissage de la bande, en

ajustant une courbe de densité d'états à ses premiers moments. Nous utiliserons tout d'abord, pour la densité d'états du cristal parfait et du cristal coupé des gaussiennes ajustées à leurs seconds moments respectifs. Puis nous ferons une description plus raffinée en utilisant pour la variation de la densité d'états $\delta n(E)$ due à la coupure, une courbe ajustée à la variation des quatre premiers moments.

Comme pour l'énergie de cohésion, la comparaison avec le résultat du calcul numérique exact (figure 14) nous montrera que la connaissance de la variation des premiers moments suffit pour obtenir une bonne estimation de la tension superficielle, quelque soit le remplissage de la bande.

a) Calcul avec le second moment.

Nous prenons pour les densités d'états du cristal parfait et du cristal coupé une gaussienne ajustée à leurs seconds moments respectifs μ_2 et μ_2' , soit :

$$n(E) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\mu_2}} e^{-\frac{E^2}{2\mu_2}}$$

$$n'(E) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\mu_2'}} e^{-\frac{E^2}{2\mu_2'}}$$
(II.25)

Les énergies de Fermi E_F et E_F' du cristal parfait et du cristal coupé, sont alors données par :

$$\frac{E_F}{\sqrt{\mu_2}} = \frac{E_F'}{\sqrt{\mu_2'}}$$
(II.26)

A l'aide des équations (II.16) et (II.18), nous obtenons pour la tension superficielle par atome de surface :

$$\gamma_s = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{\delta\mu_2}{\sqrt{\mu_2}} e^{-\frac{E_F^2}{2\mu_2}}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{3\pi}} \frac{E_{\max}}{\sqrt{2}} e^{-\frac{E_F^2}{2\mu_2}}$$
(II.27)

La figure 16 représente la variation de la tension superficielle en fonction du remplissage de la bande. La courbe est assez proche du résultat du calcul numérique exact tracé sur la figure 14. En particulier, pour une bande à moitié pleine, nous obtenons une valeur de $0,027 E_{\max}$, à comparer avec la valeur exacte de $0,029 E_{\max}$.

Ce modèle grossier, qui utilise uniquement le second moment de la densité d'états du cristal parfait et du cristal coupé, donne une estimation très satisfaisante de la tension superficielle. Nous l'utiliserons par la suite dans tous les cas où seul le calcul du second moment est aisé (bande dégénérée, métal liquide).

Remarquons enfin que, dans tous les cas simples où toutes les intégrales de recouvrement sont égales, le second moment est donné par le nombre de voisins Z multiplié par le carré de l'intégrale de recouvrement. La tension superficielle est alors reliée directement au nombre Δ de liaisons coupées. Pour une bande à moitié pleine, l'équation II.27 s'écrit donc :

$$\gamma_s = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{\Delta}{\sqrt{Z}} \beta \quad (\text{II.28})$$

En particulier, il est très facile d'estimer dans ce modèle l'anisotropie de la tension superficielle. Comme exemple, nous avons rassemblé dans le tableau II.5, les valeurs de la tension superficielle par unité de surface, pour une bande s à moitié pleine, dans un cristal cubique simple, de paramètre cristallin a , coupé respectivement par un plan (100), (110) et (111).

Tableau II.5

Plan de coupure	Nombre de liaisons coupées	Surface par atome	$(\gamma_s)_{E_F} = 0$
100	1	a^2	$\frac{E_{\max}}{12\sqrt{3}\pi a^2}$
110	2	$a^2\sqrt{2}$	$\sqrt{2} \gamma_6^{100}$
111	3	$a^2\sqrt{3}$	$\sqrt{3} \gamma_s^{100}$

b) Calcul approché à partir de $\delta n(E)$.

Nous calculons la tension superficielle en approchant la variation de la densité d'états $\delta n(E)$ due à la coupure, par une courbe ajustée à ses quatre premiers moments.

Nous utiliserons successivement pour $\delta n(E)$, une différence de deux paraboles, et une différence de deux gaussiennes. Ces courbes sont représentées sur la figure 15 et nous avons porté sur la figure 16 la variation correspondante de la tension superficielle en fonction du remplissage de la bande.

Nous avons rassemblé dans le tableau II.6 les caractéristiques de ces diverses approximations, les calculs détaillés se trouvant dans l'appendice A.3.

Tableau II.6

Variation de la densité d'états	Variation des premiers moments	$(\gamma_s)_{E_F} = 0$
exacte	$\delta\mu_0 = 0$ $\delta\mu_6 = -862\beta^6$ $\delta\mu_2 = -6\beta^2$ $\delta\mu_4 = -29\beta^4$	$0,0293 E_{\max}$
Différence de deux paraboles	$\delta\mu_0, \delta\mu_2, \delta\mu_4$ exacts $\delta\mu_6 = -376\beta^6$	$0,027 E_{\max}$
Différence de deux gaussiennes	$\delta\mu_0, \delta\mu_2, \delta\mu_4$ exacts $\delta\mu_6 = -1055\beta^6$	$0,030 E_{\max}$

La courbe obtenue en ajustant la différence de deux gaussiennes à la variation des premiers moments est pratiquement confondue avec la courbe tracée à partir du calcul numérique exact, quoique les densités d'états $\delta n(E)$ elles-mêmes soient assez

différentes. En particulier, pour une bande à moitié remplie, nous trouvons la valeur exacte à 3 % près. Remarquons enfin que dans cette approximation, la limitation de l'intervalle d'intégration sur les énergies (^{l'intégrale de} $\rho_n(E)$ n'étant pas alors strictement nulle) introduit une erreur inférieure au % sur la tension superficielle.

Nous avons aussi tracé sur la figure 16 le résultat d'un calcul exact de déphasages, obtenu par G.Allan^(II.23). La courbe a aussi une variation tout à fait similaire au résultat exact. Pour une bande à moitié pleine, il obtient une tension superficielle de $0,0288 E_{\max}$, soit une valeur pratiquement confondue avec la valeur exacte de $0,0293 E_{\max}$ ou avec nos approximations à partir des 4 premiers moments.

6. Extension au cas réel des bandes d.

Nos résultats sur ce modèle simple, montrent que comme l'énergie de cohésion, la tension superficielle est peu sensible au détail exact de la variation de la densité d'états due à la coupure. La connaissance de la variation des premiers moments suffit en fait pour en obtenir une bonne expression approchée.

Dans le cas réel d'une bande d, le calcul n'est plus aussi simple car il faut tenir compte de l'anisotropie des intégrales de recouvrement.

Nous pouvons donner facilement une estimation de la tension superficielle en utilisant uniquement les seconds moments du cristal parfait et du cristal coupé, approximation assez raisonnable comme nous l'avons vu précédemment dans notre modèle simple (figures 14 et 16). L'équation (II.27) donnant la tension superficielle, se réécrit pour une bande d à moitié pleine :

$$\gamma_s = \frac{10}{\sqrt{2\pi}} \frac{\delta\mu_2}{\sqrt{5\sqrt{\mu_2}}} \quad (\text{II.28})$$

Nous allons calculer par cette méthode, la tension superficielle dans le cas d'une structure cubique centrée (cas du chrome

par exemple) et de différents plans de coupure.

Nous avons vu que le second moment de la densité d'états d'une bande d, était donnée par :

$$\mu_2 = \sum_{\substack{\lambda_1 \lambda_2 \\ i}} \beta_{i0}^{\lambda_1 \lambda_2} \beta_{oi}^{\lambda_2 \lambda_1}$$

où la somme sur λ_1, λ_2 porte sur toutes les valeurs possibles du moment orbital.

Dans le cas particulier d'une structure cubique centrée, les intégrales de recouvrement β ne dépendent pas de l'orientation des huit premiers voisins, et μ_2 s'écrit :

$$\mu_2 = 8 \sum_{\lambda_1 \lambda_2} \beta^{\lambda_1 \lambda_2} \beta^{\lambda_2 \lambda_1}$$

Dans ce cas, si Δ est le nombre de liaisons coupées, la tension superficielle donnée par l'équation (II.28) s'écrit simplement :

$$\gamma_s = \frac{10 \mu_2}{2 \sqrt{10}} = \frac{5 \Delta}{\sqrt{10}} \sqrt{\mu_2} \quad (\text{II.29})$$

Nous avons fait le calcul pour le chrome, de paramètre cristallin $a = 2,9 \text{ \AA}$, pour trois plans de coupure (100), (110) et (111). Le tableau II.7 rassemble nos résultats. Nous avons utilisé dans nos calculs, deux valeurs numériques successives pour le second moment μ_2 de la densité d'états du cristal parfait. La première valeur $115(\text{eV})^2$, trop forte comme le montrait le calcul de l'énergie de cohésion est obtenue à partir des intégrales de recouvrement d'Asdente et al (cf. tableau II.3) ; la deuxième valeur $5,2(\text{eV})^2$ est obtenue en ajustant le second moment à la valeur expérimentale de l'énergie de cohésion, à l'aide de l'équation (II.15).

Tableau II.7

Tension superficielle du chrome

Plan de coupure	Nombre de liaisons coupées Δ	Surface par atome	$\frac{\gamma_s}{\gamma_{100}}$	γ_s avec $\mu_2 = 15(\text{eV})^2$ en ergs/cm ²	γ_s avec $\mu_2 = 5(\text{eV})^2$ en ergs/cm ²
100	4	a^2	1	6500	3800
110	2	$\frac{a^2}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	4600	2700
111	4	$a^2\sqrt{3}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	3700	2200

Les résultats du tableau II.7 montrent que l'anisotropie du solide est assez forte dans ce modèle. Il n'y a pas de mesures expérimentales faites sur le chrome solide, et seule est connue la tension superficielle du chrome liquide^(II.24), qui vaut 1700 ergs/cm². Comme nous le verrons dans le chapitre IV, la tension superficielle du liquide doit être légèrement plus faible que celle du solide pour un plan de coupure dense. Nos résultats numériques montrent que les valeurs raisonnables quantitativement sont celles déterminées à partir de la valeur de $5,2(\text{eV})^2$ pour le second moment μ_2 . Rappelons que nous avons obtenu cette valeur en ajustant le résultat théorique de l'énergie de cohésion (équation (II.15)) à sa valeur expérimentale.

Il est donc intéressant, dans cette approche simple des propriétés physiques des métaux de transition (énergie de cohésion...) de considérer la largeur de la bande, le second moment, comme des paramètres ajustables aux résultats expérimentaux. On peut ensuite utiliser ces paramètres pour étudier la tension superficielle, son anisotropie, l'énergie de faute d'empilement... Pour effectuer des études plus précises, il faudrait raffiner cette approche simple, mais un peu schématique, pour tenir compte par exemple des termes de dérive α , ou de moments d'ordre plus élevé.

C H A P I T R E I I IBANDES D'IMPURETES DANS LES SEMICONDUCTEURS DOPES

Nous étudions dans ce chapitre les propriétés d'une bande d'impuretés complètement désordonnées dans un semiconducteur fortement dopé en utilisant la même méthode de Hartree en liaisons fortes développée jusqu'ici. Nous précisons d'abord les approximations que nous utilisons et le domaine de concentration en impuretés qui nous intéresse (§ 1). Nous calculons les moments de la densité d'états (§ 2). Nous développons ensuite deux approximations différentes pour obtenir la densité d'états, l'une sur les moments (§ 3.1), l'autre sur les cumulants (§ 3.2).

I. INTRODUCTION.

Il est bien connu qu'une impureté isolée dans un semi-conducteur peut créer un état d'énergie localisée dans la bande d'énergie interdite. La fonction d'onde qui occupe ce niveau est localisée autour de l'impureté. A partir d'une certaine concentration en impuretés, les fonctions d'onde des électrons se recouvrent d'une manière appréciable ; les niveaux peuvent s'élargir et former une bande.

Dans ce chapitre nous étudierons la densité d'états de la bande formée par les impuretés en utilisant la méthode de Hartree en liaisons fortes décrite dans la chapitre I. Nous ferons donc les approximations suivantes :

- Nous nous plaçons dans une approximation de Hartree. Nous négligeons ainsi les corrélations entre électrons et ne traitons pas le problème de la transition métal-isolant, ou transition de Mott^(III.1,III.2). Il faut donc que la concentration en impuretés soit supérieure à la concentration critique de la transition de Mott. Expérimentalement^(III.3), cette concentration critique se situe autour de $5 \cdot 10^{16}$ impuretés par cm^3 dans le germanium et 10^{18} impuretés par cm^3 dans le silicium.

- Nous négligeons les états excités des impuretés. Le recouvrement entre les orbitales atomiques du niveau fondamental $1s$ doit être assez faible pour que la bande ainsi formée ne se chevauche pas avec celle formée à partir du premier niveau excité. Il faut donc que la concentration en impuretés soit inférieure à une concentration critique c' qu'il est aisé de déterminer dans un modèle hydrogénoïde.

Dans ce modèle, le rayon a^{-1} de la première orbite de Bohr vaut à peu près $70 \text{ \AA}$ pour le germanium et $25 \text{ \AA}$ pour le silicium^(III.4) ; ces grandes valeurs sont dues à leurs fortes constantes diélectriques. L'intégrale de recouvrement $\beta(R_{12})$ entre des orbitales atomiques $1s$ pour un potentiel coulombien, est donné simplement par $\beta(R_{12}) = -V_0(1 + \alpha R_{12})e^{-\alpha R_{12}}$, V_0 représente deux fois

l'énergie d'ionisation du niveau fondamental. La distance en énergie entre ce niveau et le premier niveau excité (2s, 2p) vaut alors $\frac{3}{8}V_0$. La largeur de la bande formée à partir du niveau fondamental doit donc être plus faible que cette distance $\frac{3}{8}V_0$. Si nous prenons pour estimation de la largeur de la bande, la valeur de l'intégrale de recouvrement pour la distance moyenne entre impuretés, soit $\beta(c^{-1/3})$, cela suppose une concentration inférieure à 5.10^{18} impuretés par cm^3 pour le germanium (ou 10^{20} pour le silicium).

- Nous négligeons totalement la structure de bande de la matrice, ce qui semble justifié pour la gamme de concentration en impuretés où notre modèle est valable ; soit par exemple pour le germanium, une concentration à peu près comprise entre 5.10^{16} et 5.10^{18} impuretés par cm^3 , et pour le silicium une concentration à peu près de 10^{18} à 10^{20} impuretés par cm^3 .

Le bas de la bande de conduction se trouve en effet à la distance $\frac{V_0}{2}$ du niveau de l'atome isolé.

- Nous supposons toutes les impuretés identiques et réparties uniformément d'une manière aléatoire. La distance moyenne entre impuretés étant nettement plus grande que la maille du réseau, nous négligeons la structure discrète du réseau. Nous n'imposons pas de distance minimum d'approche entre les impuretés et nous les traitons comme complètement désordonnées. Ceci constitue une différence essentielle avec le chapitre suivant sur les métaux de transition liquides où l'ordre local joue un rôle essentiel.

- Nous supposons que les intégrales de recouvrement ont une portée infinie, ce qui exclut la possibilité d'amas finis d'impuretés et l'existence d'une concentration critique pour les phénomènes de transport, comme l'ont montré de Gennes et al^(III.5)

Dans ce cadre d'approximations, nous étudions la forme de la densité d'états de la bande d'impuretés. Ce problème a déjà fait l'objet d'un grand nombre de publications, tant d'un point

de vue expérimental que théorique. Pour situer notre travail, nous rappellerons succinctement certains des résultats théoriques ; nous ne chercherons pas en effet à effectuer de comparaisons avec les résultats expérimentaux.

A une dimension le problème a été traité de façon extensive et un certain nombre de résultats sont acquis^(III.6,III.7). Nous n'en parlerons pas ici car nous nous plaçons toujours dans le cas à 3 dimensions, où les solutions du cas à une dimension ne se généralisent pas facilement.

A trois dimensions, le problème n'a jamais reçu de solution complète. Des contributions importantes sont dues à Aigrain, Bonch-Bruевич, des Cloizeaux, de Gennes, Kane, Klauder, Halperin, Lax, Lifschitz, Matsubara, etc...^(III.8 à III.14).

Nous discuterons par la suite les travaux d'Aigrain^(III.8) et de Matsubara^(III.9), car comme nous, ils utilisent une méthode de liaisons fortes pour décrire une bande d'impuretés complètement désordonnées. Mais nous verrons que nos résultats sont, en fait, assez différents.

Lifschitz^(III.10) a étudié, en fonction de la concentration, la forme d'une bande créée par des impuretés schématisées par des potentiels localisés aux noeuds du réseau de la matrice. Il s'est particulièrement intéressé aux faibles concentrations et aux limites du spectre. Celles-ci sont indépendantes de la concentration et correspondent à celles d'un cristal ne contenant que des impuretés ($c = 1$). La densité d'états décroît exponentiellement vers la limite inférieure E_g comme $\exp \{A(E - E_g)^{-3/2} \log c\}$.

Halperin et Lax^(III.11) ont étudié d'une manière systématique la forme de la queue de la bande par une méthode variationnelle. Dans leur modèle où il n'y a pas de distance minimum d'approche entre impuretés, la queue s'étend à l'infini et décroît exponentiellement en $\exp - |E|^\alpha$ où l'exposant α varie de $\frac{1}{2}$ à 2 lorsque l'énergie croît en valeur absolue.

Le cas des semiconducteurs très fortement dopés (10^{19} atomes par cm^3 dans le germanium) a été étudié en particulier par

Bonch Bruevich^(III.12). Dans ce cas il faut traiter ensemble les impuretés et la matrice. Bonch Bruevich a supposé que le potentiel dû à toutes les impuretés était lentement variable et il a utilisé une méthode de Thomas Fermi. La bande de conduction et la bande d'impuretés forment alors une nouvelle bande ayant une queue importante aux énergies négatives.

II. MOMENTS DE LA DENSITE D'ETATS.

Nous allons étudier les moments de la densité d'états d'une bande d'impuretés par la méthode développée dans le chapitre I. Nous considérons N impuretés identiques réparties dans un volume V suivant des positions $\underline{R}_i$ complètement aléatoires, avec une concentration c. L'Hamiltonien du système s'écrit alors, dans nos approximations :

$$H = T + \sum_i V(\underline{r} - \underline{R}_i) \quad (\text{III.1})$$

Nous avons vu dans le chapitre I, que dans l'approximation des liaisons fortes, et en négligeant les intégrales de type $\langle \phi_i | V_j | \phi_i \rangle$ liées à la dérive de la bande les moments de la densité d'états par atome, centrés sur l'énergie de l'atome isolé pris comme zéro d'énergie sont donnés par :

$$\mu_p = \frac{1}{N} \langle \langle \text{Tr } H^p \rangle \rangle = \frac{1}{N} \langle \langle \sum_{i_1 \dots i_p} \beta_{i_1 i_2} \beta_{i_2 i_3} \dots \beta_{i_p i_1} \rangle \rangle \quad (\text{III.2})$$

Rappelons que

$$\beta_{i_1 i_2} = \int \phi^*(\underline{r} - \underline{R}_{i_1}) V(\underline{r} - \underline{R}_{i_1}) \phi(\underline{r} - \underline{R}_{i_2}) = \beta(\underline{R}_{i_2} - \underline{R}_{i_1})$$

Les impuretés sont complètement désordonnées, et leurs configurations ont donc toutes la même probabilité. Dans ce cas la moyenne se réduit au simple remplacement de la somme $\sum_i$ par l'intégrale $c \int d\underline{R}_i$. Remarquons qu'ici, à la différence du cristal, les intégrales de recouvrement entre paires d'atomes sont prises à toute distance. En effet dans un système désordonné, un atome n'a pas ses voisins bien déterminés (en nombre et en direction). Il n'est donc pas possible de se limiter à une intégration sur les premiers voisins.

Le moment d'ordre p s'écrit alors sous forme d'un polynôme en c de degré p-1, soit :

$$\mu_D = \sum_{p=2}^D c^{p-1} Q_r^D \quad (\text{III.3})$$

Ici

$$Q_r^D = \int \beta(\underline{R}_1) \beta(\underline{R}_2) \dots \beta(\underline{R}_{p-1}) \beta(-\underline{R}_1 - \underline{R}_2 \dots - \underline{R}_{p-1}) d\underline{R}_1 d\underline{R}_2 \dots d\underline{R}_{p-1}$$

Les autres termes Q_r^D sont donnés par des expressions similaires où certains des sites $\underline{R}_i$ sont identiques. Ainsi, si n est pair :

$$Q_2^D = \int \beta^D(\underline{R}) d\underline{R} \quad , \text{ si } n \text{ est impair :}$$

$$Q_3^D = \int \sum_{s+t+u=p} \beta^s(\underline{R}_1) \beta^t(\underline{R}_2) \beta^u(-\underline{R}_1 - \underline{R}_2) d\underline{R}_1 d\underline{R}_2$$

Les premiers moments s'écrivent aisément :

$$\mu_1 = 0$$

$$\mu_2 = c \int \beta^2(\underline{R}) d\underline{R}$$

$$\mu_3 = c^2 \int \beta(\underline{R}_1) \beta(\underline{R}_2) \beta(-\underline{R}_1 - \underline{R}_2) d\underline{R}_1 d\underline{R}_2$$

(III.4)

$$\mu_4 = c^3 \int \beta(\underline{R}_1) \beta(\underline{R}_2) \beta(\underline{R}_3) \beta(-\underline{R}_1 - \underline{R}_2 - \underline{R}_3) d\underline{R}_1 d\underline{R}_2 d\underline{R}_3$$

$$+ 2c^2 \int \beta^2(\underline{R}_1) \beta^2(\underline{R}_2) d\underline{R}_1 d\underline{R}_2 + c \int \beta^4(\underline{R}) d\underline{R}$$

Remarquons que la densité d'états a pour énergie moyenne l'énergie de l'impureté isolée (μ_1 étant nul), mais elle est asymétrique, tous les autres moments impairs étant négatifs.

Pour calculer numériquement les moments, nous prenons un modèle hydrogénoïde. La fonction d'onde $1s$ des électrons s'écrit dans ce modèle :

$$\phi(r) = \sqrt{\frac{\alpha^3}{\pi}} e^{-\alpha r}$$

L'intégrale de recouvrement pour un potentiel coulombien - $\frac{e^2}{\kappa_0 r}$

(où κ_0 est la constante diélectrique) vaut dans ce cas :

$$\beta(R) = - V_0 (1 + \alpha R) e^{-\alpha R} \quad (\text{III.5})$$

où $V_0 = \frac{e^2 \alpha}{\kappa_0}$ est deux fois l'énergie d'ionisation du niveau 1s.

(soit dans notre modèle 0,006 eV pour le germanium, et 0,02 eV pour le silicium).

La transformée de Fourier de l'intégrale de recouvrement est alors :

$$V(\underline{k}) = \int \beta(R) e^{i \underline{k} \cdot \underline{R}} d\underline{R} = -V_0 \frac{32\pi \alpha^3}{(\alpha^2 + k^2)^3} \quad (\text{III.6})$$

Les premiers moments s'écrivent :

$$\begin{aligned} \mu_2 &= \frac{7\pi V_0^2 \alpha}{3} \\ \mu_3 &= - \frac{429}{4} \left(\frac{\pi c}{\alpha}\right)^2 V_0^2 \\ \mu_4 &= V_0^4 \left[2100 \left(\frac{\pi c}{\alpha}\right)^3 + 98 \left(\frac{\pi c}{\alpha}\right)^2 + \frac{43}{256} \frac{\pi c}{\alpha} \right] \end{aligned}$$

Les rapports $\frac{\mu_3}{\mu_2^{3/2}}$ et $\frac{\mu_4}{\mu_2^2}$ nous renseignent respectivement sur l'asymétrie de la courbe et sur l'importance des ailes. Ils valent ici :

$$\begin{aligned} \frac{\mu_3}{\mu_2^{3/2}} &\approx - 5,8 \left(\frac{\pi c}{\alpha}\right)^{1/2} \\ \frac{\mu_4}{\mu_2^2} &\approx 42 \frac{\pi c}{\alpha^3} + 2 + \frac{0,04}{\pi c / \alpha} \end{aligned} \quad (\text{III.7})$$

Une concentration d'impuretés dans le germanium de valeur moyenne 10^{17} par cm^3 (de 10^{16} à 10^{18}), et pour le silicium $2 \cdot 10^{18}$ impuretés par cm^3 semble raisonnable et compatible comme nous l'avons vu avec la formation d'une bande et les limites de l'approximation des liaisons fortes. Dans ce cas $\frac{\pi c}{\alpha}$ vaut 0,1 (de 0,01 à 1)

et nous obtenons pour $\frac{\mu_3}{\mu_2^{3/2}}$ une valeur de - 1,7 (de - 0,6 à 6),
et pour $\frac{\mu_4}{\mu_2^2}$ une valeur de 6,6 (de 4,5 à 46).

Les valeurs numériques des moments vont dépendre un peu de la variation de l'intégrale de recouvrement*. Mais dans tous les cas, les grandes valeurs des rapports $\frac{\mu_3}{\mu_2^{3/2}}$ et $\frac{\mu_4}{\mu_2^2}$ (qui vaut 3 pour une gaussienne) montrent la forte asymétrie de la courbe et l'importance des ailes. Il n'est donc pas possible d'ajuster simplement une gaussienne ou une série d'Edgerworth aux premiers moments.

Enfin remarquons que dans le moment μ_4 , le terme en c^3 prédomine pour $\frac{\pi c}{\alpha} \gtrsim 0,1$, soit par exemple pour le germanium pour des concentrations en impuretés $c \gtrsim 10^{17}$ impuretés par cm^3 .

* Nous pouvons prendre, par exemple, comme intégrale de recouvrement une simple décroissance exponentielle, $\beta(R) = -V_0 e^{-\alpha R}$ pour pouvoir comparer ultérieurement avec le cas des métaux liquides où l'ordre à courte distance rend les calculs plus compliqués. Dans ce cas $\frac{\mu_3}{\mu_2^{3/2}}$ vaut $-3,5 \left(\frac{\pi c}{\alpha}\right)^{1/2}$ (soit une valeur moyenne de - 1,5) et $\frac{\mu_4}{\mu_2^2}$ vaut $16,5 \frac{c}{\alpha} + 2 + \frac{0,125}{\pi c / \alpha}$ (soit une valeur moyenne de 5).

III. DENSITE D'ETATS.

La densité d'états s'écrit comme la transformée de Fourier de la fonction caractéristique, fonction génératrice des moments, soit :

$$n(E) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ixE} \sum_{p=0}^{\infty} \frac{(-ix)^p}{p!} \mu_p \quad (\text{III.8})$$

Pour obtenir exactement la densité d'états, il faut donc connaître tous ses moments. Leur calcul est très complexe, aussi nous allons faire deux types d'approximations différentes pour obtenir la densité d'états de manière approchée.

1. Approximation à haute densité sur les moments.

Nous avons remarqué que pour une concentration en impuretés supérieure à 10^{17} par cm^3 pour le germanium, le terme en c^3 prédomine dans μ_4 . Nous supposons que ceci reste vrai pour les moments de tous ordres. Dans ce cas μ_p s'écrit simplement :

$$\mu_p \approx c^{p-1} \int \beta(R_1) \beta(R_2) \dots \beta(R_{p-1}) \beta(-R_1 \dots -R_{p-1}) dR_1 \dots dR_p$$

En introduisant la transformée de Fourier de l'intégrale de recouvrement $V(\underline{k})$ nous avons :

$$\mu_p = \frac{c^{p-1}}{(2\pi)^3} \int \{V(\underline{k})\}^p d\underline{k} \quad (\text{III.9})$$

La densité d'états s'écrit alors* :

$$\begin{aligned} n(E) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} ixE \frac{d\underline{k}}{(2\pi)^3} \left[e^{-ixV(\underline{k})} - ixV(\underline{k}) \right] dx \\ &= \frac{1}{c(2\pi)^3} \int d\underline{k} \delta[E - cV(\underline{k})] \end{aligned} \quad (\text{III.10})$$

* Il apparaît, dans ce modèle, un pic non physique $\delta'(E)$ à l'origine : il contribue au premier moment μ_1 , qui, ainsi est bien nul

Dans notre modèle de bande s où les impuretés sont complètement désordonnées, la transformée de Fourier de l'intégrale de recouvrement ne dépend que du module de k . Elle est toujours négative et décroît en valeur absolue quand k croît (figure 17). Le bas de la bande est alors en $E_{\min} = -c|V(k=0)|$ et le haut de bande en $E = 0$. La largeur de la bande est donc proportionnelle à la concentration dans cette approximation.

Si k_E est solution de $E = cV(k_E)$, la densité d'états vaut

$$n(E) = \frac{1}{2\pi^2 c} \frac{k_E^2}{cV'(k_E)}$$

Nous voyons aisément qu'en bas de bande la densité d'états est en $\sqrt{E-E_{\min}}$. En haut de bande, elle diverge mais son comportement exact dépendra de la forme de l'intégrale de recouvrement.

Ainsi, dans un modèle hydrogénoïde où l'intégrale de recouvrement est donnée par (III.5), elle s'écrit :

$$n(E) = \frac{1}{3\pi^2} (2\pi V_0 \frac{\alpha}{c})^{3/2} \frac{1}{(-E)^{3/2}} \left[1 + \left(\frac{E\alpha^3}{32\pi V_0 c} \right)^{1/3} \right]^{1/2} \quad (\text{III.1})$$

Cette formule peut être intéressante si le niveau de Fermi est proche du bas de bande. S'il n'y a pas de compensation, le niveau de Fermi est tel que :

$$\int_{E_{\min}}^{E_F} n(E) dE = \frac{1}{2}$$

soit
$$\frac{E_F}{E_{\min}} = \left[1 + \left(\frac{3\pi^2 c}{\alpha} \right)^{2/3} \right]^{-3}$$

pour
$$\frac{\pi c}{\alpha} = 0,1 \quad \frac{E_F}{E_{\min}} = 0,125$$

S'il n'y a pas compensation, cette approximation décrit donc mal les états proches du niveau de Fermi.

Remarquons qu'en bas de bande, cette approximation donne une densité d'états d'électrons libres où le zéro d'énergie est proportionnel au potentiel moyen créé par les impuretés. Ceci se justifie bien dans une limite de très grande densité. La longueur d'onde de ces électrons est grande, et leur propagation ne sera pas sérieusement influencée par les impuretés si elle est nettement plus grande que la distance moyenne entre impuretés. La masse effective est alors inversement proportionnelle à $\frac{c}{\alpha}$.

En fait ce modèle est trop grossier, car d'une part il décrit mal le haut de la bande, d'autre part il néglige les effets de fluctuation de la densité en impuretés qui amènent une queue infinie dans la bande.

On peut perfectionner ce genre d'approximation en permettant à certains atomes de la suite $V_{i_1 i_2} V_{i_2 i_3} \dots V_{i_p i_1}$ d'être identiques. Nous ne le ferons pas ici car les résultats obtenus sont similaires à ceux que l'on obtiendrait par une méthode de fonctions de Green (voir appendice B.1). Dans tous les cas, la limite du bas de bande est toujours en $E = - \frac{8\pi c V_0}{3\alpha}$.

Nous allons développer une autre méthode qui permet d'obtenir une forme plus correcte de la densité d'états dans la queue et le haut de la bande.

2. Méthode des cumulants.

Chaque moment se met sous la forme d'un développement en série de la concentration. Pour obtenir une densité d'états approchée, il faut toujours resommer une infinité de termes dans la fonction caractéristique $f(x)$, fonction génératrice des moments. Nous introduisons maintenant les cumulants, car on peut resommer un nombre infini de termes dans la fonction caractéristique, en n'utilisant qu'un nombre fini de cumulants.

Les cumulants K_r sont définis à partir des moments μ_p par la relation :

$$f(x) = \sum_{p=0}^{\infty} \frac{(-ix)^p}{p!} \mu_p = \exp \sum_{r=1}^{\infty} \frac{(-ix)^r}{r!} K_r \quad (\text{III.12})$$

$$\text{soit} \quad K(x) = \sum_{r=1}^{\infty} \frac{(-ix)^r}{r!} K_r = \text{Log } f(x) \quad (\text{III.12bis})$$

Remarquons que les cumulants sont invariants par changement d'origine, sauf le cumulant d'ordre un, K_1 . Les premiers cumulants s'écrivent alors, μ_1 étant nul :

$$\begin{aligned} K_1 &= 0 \\ K_2 &= \mu_2 \\ K_3 &= \mu_3 \\ K_4 &= \mu_4 - 3\mu_2 \\ K_5 &= \mu_5 - 10\mu_3\mu_2 \end{aligned} \quad (\text{III.13})$$

La relation générale entre cumulants et moments peut s'obtenir en développant $\text{Log } f(x)$. On a :

$$K_r = \sum \left(\frac{\mu_1}{p_1} \right)^{\pi_1} \dots \left(\frac{\mu_{p_n}}{p_n!} \right)^{\pi_n} \frac{(-1)^\gamma (\gamma-1)!}{\pi_1! \dots \pi_p!} \quad (\text{III.13bis})$$

La sommation est étendue à toutes les partitions de r , telles que :

$$p_1\pi_1 + p_2\pi_2 + \dots + p_n\pi_n = r$$

$$\text{avec} \quad \pi_1 + \pi_2 + \dots + \pi_n = \gamma$$

La densité d'états est alors donnée par :

$$n(E) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dx \exp \{ iEx - K(x) \}$$

où $K(x)$, la fonction génératrice des cumulants est définie par l'équation (III.12bis).

Comme dans l'approximation précédente sur les moments, nous ne gardons dans le cumulants d'ordre r , K_r , que le terme qui a la plus forte puissance en concentration. A l'aide des équations (III.3) et (III.14bis), il est aisé de voir que ce terme, en c^{r-1} , provient du moment μ_r , soit :

$$K_r = c^{r-1} \frac{1}{(2\pi)^3} \int \{V(k)\}^r dk$$

Cette approximation sera donc valable sûrement dans le domaine en concentration où l'approximation sur les moments était justifiée (c'est-à-dire à ^{de} fortes concentrations, $c \gtrsim 10^{17}$ impuretés par cm^3 pour le germanium). Il est possible que cela soit valable dans une gamme de concentration plus large car les cumulants sont donnés par des séries alternées en fonction des moments. La fonction génératrice des cumulants est donnée, dans ce cas, par :

$$\begin{aligned} K(x) &= \frac{1}{c} \int dk \left[e^{-ixcV(k)} - 1 + ixcV(k) \right] \\ &= + ix\beta(0) + \frac{1}{c} \int dk \left[e^{-ixcV(k)} - 1 \right] \end{aligned}$$

La densité d'états par atome s'écrit :

$$n(E) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dx \exp \left\{ i \left[E + \beta(0) \right] x + \frac{1}{c} \int \frac{dk}{(2\pi)^3} \left[e^{ixcV(k)} - 1 \right] \right\} \quad (\text{III.14})$$

Pour simplifier l'équation, nous changeons l'origine des énergies et nous la prenons au point $E_{\max} = |\beta(0)|$, en posant :

$$E' = E - E_{\max}$$

L'intégrale (III.14) donnant la densité d'états ne peut pas se calculer exactement. Elle est similaire à celle qu'on rencontre dans un processus de Markov. Nous remarquons alors que la densité d'états est solution d'une équation intégrale. En multipliant $n\{E' - cV(q)\}$ (donnée par (III.14) par $iV(q)$ et en intégrant, nous obtenons :

$$E' n(E') = \frac{1}{(2\pi)^3} \int dq V(q) n\{E' - cV(q)\} \quad (\text{III.15})$$

a) Limites du spectre.

$V(q)$ est toujours négatif. La densité d'états étant toujours positive, le spectre est situé dans les énergies E' négatives. Il est donc borné supérieurement par $E_{\max} = |\beta(0)|$. Par contre, il n'y a pas de borne inférieure.

Cette dissymétrie très prononcée peut se comprendre sur l'exemple simple suivant.

Prenons N atomes et supposons que toutes les intégrales de recouvrement sont indépendantes de la distance et égales à $-|\beta|$. Le spectre des valeurs propres est donné, en liaisons fortes, en annulant le déterminant :

$$\det \{-E\delta_{ij} + \beta_{ij}\} = 0$$

Dans le cas considéré, ceci s'écrit simplement :

$$(E - |\beta|)^{N-1} \{E + (N-1)|\beta|\} = 0$$

Il y a donc une valeur propre, $N-1$ fois dégénérée, à $E = |\beta|$. L'autre valeur propre est $E = -(N-1)|\beta|$; elle tend vers l'infini quand le nombre d'atomes croît indéfiniment. Plus précisément, nous avons vu dans le chapitre I (§ 2), que si les éléments β_{ij} sont tels que, $-|\beta| \leq \beta_{ij} \leq 0$, ces valeurs sont des bornes du spectre réel des valeurs propres.

Remarquons enfin que dans ce modèle hydrogénoïde, la limite supérieure de la bande est dans la bande de conduction dont le bas se trouve à $+\frac{V_0}{2}$.

b) Etude de la queue de la bande.

Le spectre s'étend donc aux grandes valeurs négatives de l'énergie E' . Développons en $1/E'$ le premier membre de l'équation intégrale (III.15) :

$$E'n(E') = \beta(0)n(E') - c \int \frac{dq}{(2\pi)^3} |V(q)|^2 \frac{\partial n}{\partial E'}(E')$$

soit, en reprenant pour origine des énergies, l'énergie de l'atome isolé :

$$E_n(E) = - \mu_2 \frac{\partial n}{\partial E}$$

$$\text{et } n(E) \propto e^{-\frac{E^2}{2\mu_2}} \quad (\text{III.16})$$

Il y a donc aux basses énergies négatives, une queue infinie de forme gaussienne ayant pour second moment celui de la densité d'états exacte. Remarquons que ce développement en $\frac{1}{E}$, est valable pour des énergies $|E'| \gg c|V(q=0)|$. Dans un modèle hydrogénéoïde, cela correspond à des énergies supérieures en valeur absolue à $10 V_0$, pour une concentration en impuretés de l'ordre de 10^{17} par cm^3 pour le germanium. Cela correspond aux résultats de Halperin et Lax^(III.11) qui trouvent bien un exposant pour l'énergie voisin de 2 à ces énergies.

Il est intéressant de voir qualitativement que cette queue infinie est directement reliée aux fluctuations en concentration et qu'elle correspond à des états localisés dans les régions où la concentration est plus forte que la concentration moyenne c .^(III.12) En effet, en supposant que dans une région où la concentration locale est c_1 , il existe des états localisés d'énergie $E \approx -c_1 V_0$ nous obtenons la même forme de queue gaussienne.

Dans notre modèle où il n'y a aucune corrélation entre impuretés les fluctuations de densité sont données par une loi de Poisson^(III.17).

Soit un volume v , la probabilité d'avoir une concentration c_1 dans ce volume v est donnée par :

$$P(c_1) = \frac{(cv)^{c_1 v}}{(c_1 v)!} e^{-cv}$$

Si nous supposons cv et $c_1 v$ très grands, mais les fluctuations petites par rapport à c , $|c - c_1| \ll c$, nous obtenons :

$$P(c_1) = \frac{1}{\sqrt{2c_1 v}} \exp - \frac{(c_1 - c)^2}{2c} v$$

soit pour la densité d'états une loi gaussienne :

$$n(E) \approx \exp - \frac{E^2}{2\sigma_2^2}$$

$$\text{avec } \sigma_2 \approx \rho \, v \, V_0^2$$

Dans le cas de concentration tendant vers l'infini, si l'on choisit un volume $v = \frac{1}{3\alpha}$, on obtient $\sigma_2 \approx \mu_2$.

Il faut remarquer que la queue s'étend à l'infini car nous n'avons pas mis de distance minimum d'approche et nous permettons à la concentration d'être localement infinie. C'est bien ce que nous avons montré dans le chapitre I (§ 2).

c) Etude du haut de la bande.

Nous étudions maintenant la forme de la densité d'états au voisinage du haut de bande, c'est-à-dire au voisinage de $E' = 0$ (ou $E = |\beta(0)| = V_0$). Si nous supposons E' petit négatif, seules vont contribuer à l'intégrale du premier membre de l'équation (III.15) les grandes valeurs de q pour lesquelles $cV(q)$ sera plus petit en valeur absolue que E' . Définissons un q limite tel que $E' = cV(q_\ell)$.

L'équation (III.15) s'écrit :

$$E'n(E') = \frac{1}{2\pi^2} \int_{q_\ell}^{\infty} q^2 V(q) n\{E - cV(q)\} dq$$

Cette équation intégrale se simplifie lorsque E' est assez petit pour que q_ℓ soit nettement plus grand que α . Dans un modèle hydrogénoïde, ceci correspond à $|E'| \ll \frac{32\pi c\bar{V}_0}{\alpha^3}$, soit par exemple dans le germanium à $|E'| \ll 3 V_0$ pour une concentration de 10^{17} impuretés par cm^3 . Il est alors aisé de vérifier que la solution est de la forme* :

* La valeur de l'exposant de E' dans l'équation (III.17) dépend de la forme de l'intégrale de recouvrement $\beta(R)$. Pour un recouvrement à simple décroissance exponentielle nous trouvons une densité d'états $n(E) \propto \exp \{A(E')^{-3}\}$ au lieu de $\exp \{B(E')^{-1}\}$.

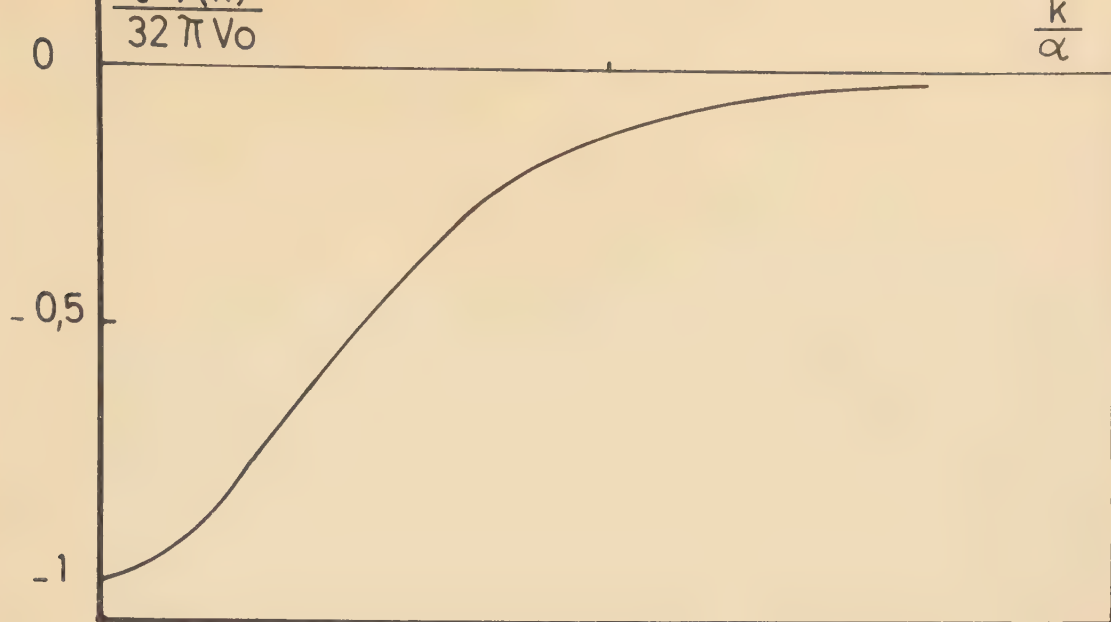


FIG 17 : Transformée de Fournier $V(k)$ de l'intégrale de recouvrement (modèle hydrogénoïde)

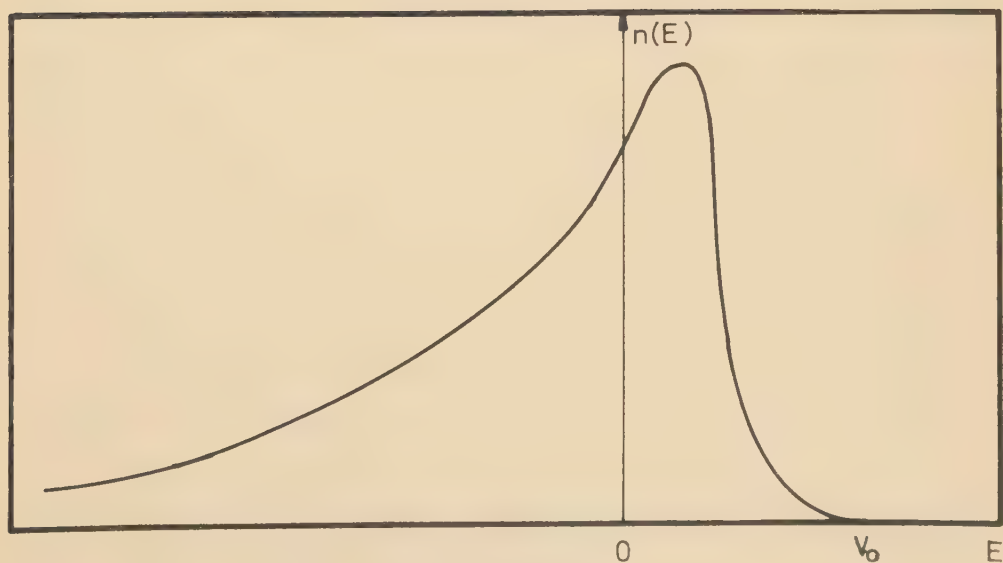


FIG 18 : Forme qualitative de la densité d'états de la bande d'impuretés obtenue avec l'approximation sur les cumulants (§ 3.2)

$$n(E') \propto \exp \left[\frac{2V_o \alpha^3}{9\pi^2 c} - \frac{1}{E'} \right] \quad (\text{III.17})$$

La densité d'états décroît donc exponentiellement en haut de bande. Il y a très peu d'états d'énergie E voisine de V_o . Ceci justifie un peu a posteriori l'approximation de négliger totalement la bande de conduction dans l'étude de la bande d'impuretés. En effet dans le modèle hydrogénoïde, la limite supérieure de la bande d'impuretés est toujours dans la bande de conduction dont le bas est à $\frac{1}{2}|\beta(0)|$, soit $\frac{1}{2} V_o$.

d) Discussion.

Nos résultats sur la forme de la densité d'états près des extrémités du spectre nous permettent de la représenter plausiblement par une courbe dont l'allure est représentée sur la figure 18. Elle présente un maximum pour une énergie supérieure à l'énergie moyenne de la bande. Aux énergies négatives, elle décroît comme une gaussienne et aux énergies positives, elle est bornée par $|\beta(0)|$.*

Il y a essentiellement deux articles qui étudient théoriquement la bande d'impuretés, complètement désordonnées, à trois dimensions par une méthode de liaisons fortes.

Aigrain et al^(III.8) utilisent un développement de la fonction d'onde en fonction des orbitales atomiques centrées sur tous les sites i des impuretés en supposant que tous les coefficients du développement sont égaux en module. Ils obtiennent ainsi une bande de largeur finie. Ceci est sans doute dû à un processus de moyenne effectué trop tôt, et qui interdit les états localisés.

Matsubara^(III.9) utilise une méthode de fonctions de Green qu'il développe suivant les techniques habituelles en diagrammes. Il sélectionne un certain nombre de diagrammes qu'il

* Un certain nombre d'expériences^(III.18) permettent de montrer l'existence de cette queue aux énergies négatives dans la densité d'états, mais nous n'en discuterons pas ici.

resomme. Il obtient ainsi une courbe de densité d'états dont l'aspect général est assez voisin de notre résultat, sauf aux extrémités du spectre. En effet :

- Il n'obtient pas de courbe infinie. Le spectre est limité pour les énergies négatives. Dans le cas des fortes concentrations son bas de bande correspond à celui que l'on trouve dans l'approximation que nous avons développée sur les moments. Il ne tient donc pas compte des fluctuations du potentiel.

- La densité d'états en haut de bande est en $\sqrt{E_{\max} - E}$ où $E_{\max}$ est compris entre $\frac{|\beta(0)|}{2}$ et $|\beta(0)|$. Il n'a donc pas d'états là où nous avons une queue exponentielle.

Il semble ainsi à priori que notre traitement tienne mieux compte des fluctuations du potentiel. En termes de fonctions de Green, celà se traduirait par la sommation de diagrammes importants pour ces effets, que néglige Matsubara. Il serait intéressant de trouver quels sont ces diagrammes^(III.15), ce qui permettrait en particulier de pouvoir comparer plus directement cette approximation avec d'autres traitements.

C H A P I T R E I V

METAUX DE TRANSITION LIQUIDES

Dans ce chapitre, nous étudions les propriétés des métaux de transition liquides schématisés par une bande étroite non dégénérée. Après un bref rappel sur la structure atomique (§ 2), nous étudions la densité d'états. Nous donnons d'abord quelques résultats généraux sur les moments de la densité d'états et sur les limites du spectre (§ 3). Nous cherchons ensuite à obtenir des renseignements approchés sur la densité d'états en étudiant les quatre premiers moments (§ 4). Enfin nous étudions la chaleur de fusion et la tension superficielle (§ 5).

I. INTRODUCTION.

L'étude du spectre des excitations élémentaires des métaux liquides, est un problème beaucoup plus délicat que celui des bandes d'impuretés que nous avons étudié dans le chapitre précédent.

En effet, une fois fondu, le métal ne possède plus d'ordre à grande distance, mais il subsiste un ordre à courte distance. La persistance d'un ordre local joue un rôle important, car il y a souvent peu de changement des propriétés métalliques à la fusion.

Il semble ainsi justifié d'utiliser des approximations similaires pour décrire les propriétés électroniques des métaux dans la phase liquide et dans la phase solide. Mais dans la phase liquide, il faut tenir compte de l'ordre local qui caractérise le métal liquide, et l'on ne peut pas considérer, comme dans le chapitre précédent, les atomes comme étant complètement désordonnés.

Notre connaissance de l'ordre local est assez fragmentaire et les théories qui étudient les propriétés électroniques des métaux liquides, utilisent une description approchée, souvent très fragmentaire de l'ordre local^(IV.1, IV.2). La plupart des résultats sur les propriétés électroniques des métaux liquides ne peuvent donc être considérés que comme approximatifs.

Les travaux consacrés à l'étude de la structure électronique des métaux liquides, se séparent grossièrement en deux groupes.

L'un, de loin le plus important, sous l'impulsion en particulier de Ziman^(IV.3) et d'Edwards^(IV.4), utilise une méthode d'électrons libres perturbés par un faible pseudopotentiel, et s'applique bien aux métaux normaux.

L'autre, cherche à décrire les métaux de transition liquides par une méthode de liaisons fortes. Dans ce cas les études sont encore très peu développées tant d'un point de vue expérimental que théorique.

Au point de vue théorique, Lax^(IV.5) a développé une méthode de diffusion multiple pour étudier la propagation dans un milieu désordonné. Il a utilisé une approximation quasicristalline permettant de tenir compte de manière approchée de l'ordre local. Ce type de méthode a été repris par Edwards et Beeby, et Anderson. Edwards et Beeby^(IV.6) ont utilisé un développement de la matrice de diffusion T dans l'approximation des liaisons fortes pour étudier la bande d'énergie des métaux de transition liquides. Ils ont pu traiter le cas à une dimension mais n'ont guère obtenu de résultats sur le cas à 3 dimensions. Anderson^(IV.7) en utilisant une méthode cellulaire a développé un modèle pour le fer liquide.

Rocher et Friedel^(IV.8) sont partis du développement, usuel en liaisons fortes, de la fonction d'onde en orbitales atomiques centrées sur les sites des atomes. Ils ont supposé l'amplitude de ces diverses orbitales atomiques égales, et leurs phases aléatoires, indépendantes du site considéré. L'ordre local est schématisé par un nombre moyen de premiers voisins. Dans ce cas la fonction $E(k)$ qu'ils obtiennent donne certains pics infinis non physiques dans la densité d'états. Récemment de Dycker et Phari-seau^(IV.9) ont repris cette méthode en introduisant une fonction de corrélation de paires. Mais ils obtiennent qualitativement les mêmes résultats sans avoir pu éliminer les divergences.

Enfin Gubanov^(IV.10) a raffiné un peu cette méthode en l'appliquant surtout à des modèles à une dimension.

Nous allons utiliser dans ce chapitre la méthode et les approximations développées dans le chapitre I pour étudier la structure électronique des métaux de transition liquides. Nous nous limiterons à un cas schématique simple, celui d'une bande étroite sans dégénérescence. Nous négligerons les intégrales de type $\alpha = \langle \phi_i | V_j | \phi_i \rangle$ qui conduisent à la dérive de la bande. Tout d'abord nous obtiendrons un certain nombre de résultats exacts mais très partiels. En particulier nous relierons le moment d'ordre p aux fonctions de corrélation de tous ordres jusqu'à l'ordre p .

Seul le calcul exact du second moment est ainsi possible. Pour obtenir des résultats supplémentaires, en particulier sur les moments d'ordre élevé, nous devons utiliser une description grossière de l'ordre local dont la connaissance n'est que très fragmentaire. Il faudrait utiliser des fonctions de corrélation déterminées de façon self consistante à partir du potentiel d'interaction de paires entre atomes. Nos conclusions ne donneront donc qu'une description qualitative de la situation réelle des métaux de transition liquides.

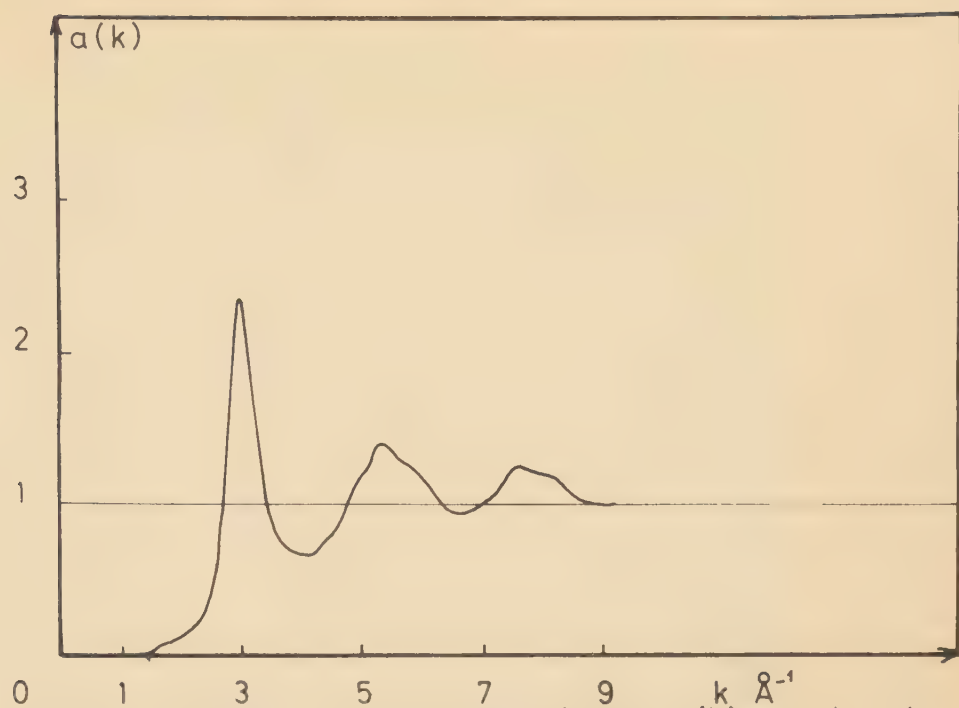


FIG 19 : Variation de l'intensité diffusée $a(k)$ pour le cuivre liquide à 1150°C. (d'après M Breuil⁽¹⁹⁾)

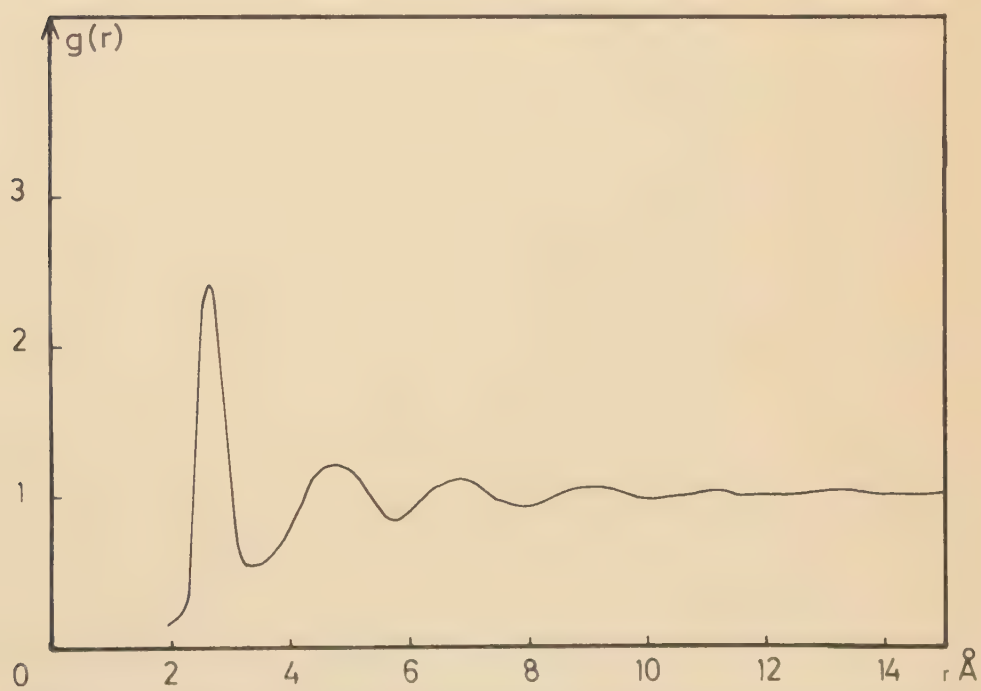


FIG 20 : Fonction de distribution radiale du cuivre liquide à 1150°C (d'après M Breuil⁽¹⁹⁾)

II. STRUCTURE ATOMIQUE.

Une description complète de l'ordre qui caractérise le métal liquide nécessite la connaissance de toutes les fonctions de corrélation successives de 2, 3...n atomes $g^{(2)}$, $g^{(3)}$... définissant les probabilités de configuration de 2,3... atomes sans tenir compte des positions des N-2, N-3,... atomes restants du système.

Mais seule la fonction de corrélation à 2 atomes, ou fonction de distribution radiale $g^{(2)}(\underline{R}_1, \underline{R}_2)$ peut s'obtenir expérimentalement par diffraction de rayons X ou de neutrons. Le système étant homogène et isotrope, $g^{(2)}(\underline{R}_1, \underline{R}_2)$ ne dépend que de la distance relative entre 2 atomes et mesure la probabilité d'avoir un atome à la distance R d'un atome situé à l'origine. On l'écrit simplement $g(R)$. Les expériences de diffraction donnent l'intensité diffractée par le spécimen suivant l'angle θ dont on déduit le facteur de structure $a(K)$, relié à $g(R)$ par :

$$a(K) = 1 + \rho \int \{g(R)-1\} \frac{\sin Kr}{Kr} 4\pi R^2 dR \quad (IV.1)$$

$\rho = \frac{N}{V}$ est la densité du liquide, et K la différence entre le vecteur d'onde incident et le vecteur d'onde diffracté.

Dans un solide parfait, $a(K)$ est non nul pour un ensemble discret de K correspondant aux réflexions de Bragg et $g(R)$ pour des distances R égales aux périodes du réseau.

Dans un métal liquide, $a(K)$ et $g(R)$ ont l'allure typique représentée sur les figures 19 et 20. La fonction de distribution radiale $g(R)$ est nulle jusqu'à la distance minimum d'approche entre deux atomes, puis elle a une première oscillation centrée à peu près sur la distance des premiers voisins dans le solide, suivie d'oscillations de plus en plus amorties. Elle tend vers un à grande distance.

D'un point de vue expérimental, pour les métaux de transition, des mesures de diffusion de neutrons sur le nickel sont en cours actuellement à Saclay^(IV.11).

Il y a aussi quelques résultats de diffusion de rayons X, en particulier sur le fer^(IV.12).

Aucune expérience ne donne les fonctions de corrélation d'ordre supérieur à deux. Par contre, d'un point de vue théorique, un certain nombre de résultats sont acquis^(IV.13, IV.14), mais on ne peut pas obtenir de solutions analytiques exactes.

Aussi, on est parfois amené à approcher les fonctions de corrélation d'ordre élevé en fonction de celle de paires $g(R)$. Une des approximations usuelles est l'approximation de superposition de Kirkwood qui relie la fonction de corrélation à trois atomes à $g(R)$. C'est une approximation simple, mais qui ne semble pas très bonne aux fortes densités, comme le montre la comparaison avec des calculs numériques à la machine^(IV.19). Elle s'écrit :

$$g^{(3)}(\underline{R}_1, \underline{R}_2, \underline{R}_3) = g(R_{12})g(R_{23})g(R_{31}) \quad (IV.2)$$

Cette approximation se généralise facilement aux fonctions de corrélation de tous ordres, soit :

$$g^{(n)}(\underline{R}_1, \dots, \underline{R}_n) = \prod_{\text{paires } ij} g(R_{ij}) \quad (IV.3)$$

La connaissance de l'ordre local est donc actuellement encore très fragmentaire, et ne permet, comme nous le verrons qu'une description grossière des propriétés électroniques des métaux liquides.

III. PROPRIETES GENERALES DE LA DENSITE D'ETATS.

Nous donnons dans ce paragraphe quelques résultats généraux sur la densité d'états des métaux de transition liquides schématisés par une bande s étroite. Tout d'abord nous rappelons comment le moment d'ordre p de la densité d'états est relié aux fonctions de corrélation de tous ordres jusqu'à l'ordre p. Dans l'état actuel de notre connaissance de l'ordre local, seul le second moment peut être calculé exactement (§ 1). Nous étudions ensuite, à l'aide des résultats du chapitre I, les extrêmités de la bande (§ 2). Dans le cas réel d'une bande d dégénérée, les résultats du paragraphe 1 sur les moments se généralisent facilement ; par contre dans ce cas, il est difficile d'obtenir des renseignements précis sur les limites de la bande.

1. Etude des moments de la densité d'états.

Nous avons vu dans le chapitre I que les moments successifs de la densité d'états étaient reliés, dans l'approximation des liaisons fortes, aux intégrales de recouvrement entre paires d'atomes, moyennées avec les fonctions de corrélation des atomes d'ordre croissant.

Plus précisément, en négligeant les intégrales de type champ cristallin α , les moments de la densité d'états par atome et par spin d'une bande s, centrés sur l'énergie de l'atome isolé, pris comme zéro d'énergie, sont donnés par :

$$\begin{aligned}
 \mu_1 &= 0 \\
 \mu_2 &= \rho^2 \int \beta(\underline{R}_1, \underline{R}_2) g^{(2)}(\underline{R}_1, \underline{R}_2) d\underline{R}_1 d\underline{R}_2 \\
 \mu_3 &= \rho^3 \int \beta(\underline{R}_1, \underline{R}_2) \beta(\underline{R}_2, \underline{R}_3) \beta(\underline{R}_3, \underline{R}_1) g^{(3)}(\underline{R}_1, \underline{R}_2, \underline{R}_3) d\underline{R}_1 d\underline{R}_2 d\underline{R}_3 \\
 \mu_4 &= \rho^4 \int \beta(\underline{R}_1, \underline{R}_2) \beta(\underline{R}_2, \underline{R}_3) \beta(\underline{R}_3, \underline{R}_4) \beta(\underline{R}_4, \underline{R}_1) g^{(4)}(\underline{R}_1, \underline{R}_2, \underline{R}_3, \underline{R}_4) \\
 &\quad d\underline{R}_1 d\underline{R}_2 d\underline{R}_3 d\underline{R}_4 \\
 &\quad + 2\rho^3 \int \beta^2(\underline{R}_1, \underline{R}_2) \beta^2(\underline{R}_1, \underline{R}_3) g^{(3)}(\underline{R}_1, \underline{R}_2, \underline{R}_3) d\underline{R}_1 d\underline{R}_2 d\underline{R}_3 \\
 &\quad + \rho^2 \int \beta^4(\underline{R}_1, \underline{R}_2) g^{(2)}(\underline{R}_1, \underline{R}_2) d\underline{R}_1 d\underline{R}_2
 \end{aligned} \tag{IV.4}$$

Le moment d'ordre p s'écrit comme un polynome de degré p en densité ρ , soit :

$$\mu_p = \sum_{r=2}^p \rho^r Q_r^p$$

Chaque terme de Q_r^p du polynome fait intervenir des fonctions de corrélation jusqu'à l'ordre r . Ainsi Q_p^p s'écrit :

$$Q_p^p = \int \beta(\underline{R}_1, \underline{R}_2) \dots \beta(\underline{R}_p, \underline{R}_1) g^{(p)}(\underline{R}_1, \dots, \underline{R}_p) d\underline{R}_1 \dots d\underline{R}_p$$

Les autres termes Q_r^p sont donnés par des expressions similaires où certains sites sont confondus. Par exemple, si p est pair, Q_2^p s'écrit :

$$Q_2^p = \int \beta^p(\underline{R}_1, \underline{R}_2) g^{(2)}(\underline{R}_1, \underline{R}_2) d\underline{R}_1, d\underline{R}_2$$

Le calcul du moment μ_p nécessite donc la connaissance des p premières fonctions de corrélation. Mais seule la fonction de corrélation de paires est connue, et seul le moment d'ordre deux peut être calculé exactement.

La valeur nulle du premier moment μ_1 montre que, dans les approximations faites ici, la bande a la même énergie moyenne que les atomes isolés. Comme dans le solide, il y a un élargissement par résonance des niveaux atomiques avec un déplacement nul.

Le moment d'ordre deux, μ_2 , ne dépend que de la fonction de corrélation de paires et de l'intégrale de recouvrement. La largeur de la bande, liée à $\mu_2^{1/2}$, ne dépend donc que de l'existence et de la nature de l'ordre à courte distance, et n'est pas sensible à l'existence d'ordre à grande distance. C'est bien ce que nous avons vérifié dans le chapitre I, lorsque nous avons montré que les limites du spectre étaient liées à la distance minimum d'approche entre deux atomes.

Rappelons que dans un solide, le second moment est égal au nombre de premiers voisins multiplié par le carré de l'intégrale de recouvrement. Ici, comme dans le chapitre précédent sur les bandes d'impuretés, nous intégrons sur toutes les distances. Il serait assez arbitraire de vouloir séparer les premiers voisins

en n'intégrant, par exemple que sur le premier maximum de $g(R)$.

Pour donner une estimation très grossière de μ_2 , nous prendrons une fonction de corrélation de paires de sphères dures nues, soit :

$$\begin{aligned} g(R_{12}) &= 0 && \text{pour } R_{12} < a \\ g(R_{12}) &= 1 && \text{pour } R_{12} > a \end{aligned} \quad (\text{IV.6})$$

Nous supposons aussi une simple décroissance exponentielle pour l'intégrale de recouvrement, soit :

$$\beta(R_1, R_2) = -V_0 e^{-\alpha R_{12}} \quad (\text{IV.7})$$

α est lié à la charge effective Z_{eff} ($\alpha = \frac{Z_{\text{eff}}}{3}$ pour la première série des métaux de transition) que l'on détermine par les règles de Slater, et a représente la distance minimum d'approche entre atomes. Des valeurs typiques pour les métaux de transition sont $\alpha = 3 \text{ \AA}^{-1}$ et $a = 3,5 \text{ \AA}$, soit une valeur de $\alpha a = 7,5$ très supérieure à un.

Le second moment μ_2 s'écrit alors :

$$\mu_2 = \frac{\mu \rho a^3 V_0^2}{(\alpha a)^3} e^{-2\alpha a} \{2(\alpha a)^2 + 2\alpha a + 1\} \approx \frac{2\pi \rho a^3 V_0^2 e^{-2\alpha a}}{\alpha a} \quad (\text{IV.8})$$

Les valeurs correspondantes pour le solide sont, en introduisant la distance b entre premiers voisins et la densité ρ :

$$\mu_2 = A \rho b^3 V_0^2 e^{-2\alpha b} \quad (\text{IV.9})$$

où la constante A vaut respectivement 6 pour une structure cubique simple, $\frac{32}{3^{3/2}}$ pour une structure cubique centrée et $\frac{12}{\sqrt{2}}$ pour une structure cubique à faces centrées.

Nous voyons que le second moment a le même ordre de grandeur dans les phases solide et liquide. Il est légèrement plus faible dans le liquide, b la distance interatomique étant légèrement plus grande que a . Ainsi, si nous prenons une variation

$\frac{b-a}{b}$ de $\frac{1}{5}$, ce qui semble raisonnable (par exemple $a = 2,5 \text{ \AA}$ et $b = 3 \text{ \AA}$), la variation relative de μ_2 à la fusion, $\frac{\mu_{2S} - \mu_{2L}}{\mu_{2S}}$ est à peu près de $\frac{1}{10}$ pour une structure compacte cubique à faces centrées.

Il serait intéressant de faire un calcul numérique plus précis en utilisant la fonction de corrélation de paires donnée par l'expérience et une intégrale de recouvrement plus raffinée. Mais comme nous le verrons ultérieurement l'estimation de μ_2 que nous avons obtenue avec ce calcul grossier semble raisonnable avec les valeurs expérimentales de la chaleur de fusion.

L'équation (IV.4) montre que le moment d'ordre trois, négatif, n'est généralement pas nul. Comme dans un solide de structure compacte (CFC ou HC), la bande du liquide n'est pas symétrique par rapport à l'énergie moyenne, même si les intégrales de type α sont négligées.

2. Limites du spectre.

Nous avons montré dans le chapitre I (§ 2) que les limites du spectre étaient liées à l'ordre à courte distance. Dans un métal liquide, il y a une distance minima d'approche entre les atomes, et la bande a une largeur finie, à l'opposé du modèle schématique employé au chapitre III pour les impuretés dont la bande avait une queue infinie aux énergies négatives. L'analyse du chapitre I montre que l'énergie minimum, négative, est en valeur absolue plus petite ou égale à celle d'un solide fictif, réalisant un empilement compact d'atomes (CFC ou HC) à la distance minima d'approche entre les atomes du liquide. Cette distance est légèrement plus faible que la distance interatomique du solide. La bande peut donc être légèrement plus large que celle du solide. Rappelons que si les extrémités de la bande ne sont pas symétriques par rapport à l'énergie moyenne, l'énergie minimum est toujours la plus grande en valeur absolue.

L'étude du second moment μ_2 de la densité d'états du liquide nous a montré qu'il était très légèrement inférieur à celui

du solide. Si nous estimons la largeur de la bande par $\sqrt{\mu_2}$, cela conduit à une largeur de bande comparable, ou même un peu plus faible pour le liquide que pour le solide. Cela suggère qu'il y a très peu d'états près des limites du spectre données par le théorème de Perron, et que l'on peut considérer que les limites atteintes sont sensiblement les mêmes que dans le solide.

Pour étudier la forme de la densité d'états en bas de bande, nous pouvons chercher à utiliser une méthode analogue à celle développée dans le chapitre I. Nous supposons ainsi que dans le calcul de la forme asymptotique des moments, les fluctuations de l'intégrale de recouvrement sont peu importantes, et nous la prendrons égale à sa valeur moyenne $\langle \beta \rangle$. Nous admettrons aussi que le liquide est assez dense pour que chaque atome ait Z premiers voisins bien définis à la distance a (leur orientation ne joue pas). Avec ces approximations, les résultats du chapitre I (§ 4) montrent que le bas de bande est en $E_{\min} = -Z \langle \beta \rangle$, la densité d'états à son voisinage étant :

$$n(E) \approx \frac{6^{3/2}}{8\pi^2 a^3 E_{\max}^{3/2}} \sqrt{E - E_{\min}}$$

Nous trouvons, dans ce modèle grossier, que la densité d'états du liquide en bas de bande est identique à celle d'un solide ayant Z premiers voisins.

Nous voyons que les renseignements généraux que nous avons obtenus sur la densité d'états sont extrêmement partiels. Ils tendent, en fait, à prouver que la densité d'états doit peu différer dans les phases liquide et solide pour des systèmes compacts.

Remarquons enfin que, dans le cas d'une bande dégénérée, si le calcul du second moment de la densité d'états se généralise immédiatement, l'étude des limites du spectre est plus difficile. Dans ce cas, nous avons vu dans le chapitre I (§ 2) que nous pouvions utiliser le critère d'Hadamard. Mais son application au cas des liquides est assez délicate. La largeur de la bande sera finie si la somme des valeurs absolues des intégrales de recouvrement

entre toutes les paires possibles d'atomes est convergente. Il faut donc que la décroissance des intégrales de recouvrement soit assez rapide ; ou il faut limiter la variation des intégrales de recouvrement à une distance finie, ce qui correspond à ne garder qu'un certain nombre fini de voisins à un atome. Ces 2 conditions sont naturellement remplies dans un liquide, mais sans qu'il soit facile d'en déduire des valeurs précises des limites de bande.

IV. ETUDE APPROCHEE DE LA DENSITE D'ETATS.

Nous venons de montrer que le moment d'ordre p s'écrivait comme un polynome en densité ρ de degré p où il intervient des fonctions de corrélation de tous ordres jusqu'à p . Le calcul exact de tous les moments, et à fortiori de la densité d'états est donc impossible. Comme nous l'avons souligné, seul le calcul analytique exact du second moment est possible. Remarquons que des mesures précises de la densité d'états permettraient par le calcul de ses moments successifs d'obtenir des informations sur la forme des fonctions de corrélation pour des distances où les atomes sont très proches les uns des autres. Il serait aussi intéressant de calculer par exemple les premiers moments en utilisant pour les fonctions de corrélation les résultats de modèles solubles à la machine^(IV.19).

Pour toute étude détaillée de la densité d'états, nous sommes donc obligés, et ceci est spécifique aux métaux liquides, de faire des approximations sur la description de l'ordre local. Toutes les approximations que nous pouvons développer pour obtenir une densité d'états approchée comportent deux étapes : la première est analogue aux approximations déjà utilisées pour les solides ou les bandes d'impuretés (étude des premiers moments, limite de haute densité...) ; la deuxième utilise des approximations sur les fonctions de corrélation d'ordre supérieur à deux.

Nous allons montrer en étudiant les quatre premiers moments de la densité d'états que son asymétrie est faible et ses ailes peu importantes. Nous avons aussi appliqué dans l'appendice C les méthodes développées dans le chapitre précédent sur les bandes d'impuretés pour approcher les moments. Mais on ne peut pas obtenir des renseignements aussi précis sur la densité d'états que pour les bandes d'impuretés, car la description de l'ordre local est trop grossière.

1. Etude des premiers moments.

Nous avons déjà montré que la bande du liquide a une largeur finie, à l'opposé du cas des impuretés complètement désordonnées où elle s'étendait à l'infini vers les énergies négatives. Nous allons voir en étudiant les quatre premiers moments que son asymétrie est faible et le rapport $\frac{\mu_4}{\mu_2}$ voisin de trois (valeur de la gaussienne).

Pour estimer μ_3 et μ_4 , nous utilisons le même modèle de sphères dures nues et la même intégrale de recouvrement $\beta(R)$ que pour le calcul de μ_2 (équations (IV.6) et (IV.7)). Dans ce cas, l'approximation de superposition Kirkwood qui donne les fonctions de corrélation en fonction de celle de paires (équations (IV.2) et (IV.3)) est exacte.

Nous obtenons ainsi pour μ_3 :

$$\mu_3 = - 8 \frac{(\pi \rho a^3)^2 (1 + \alpha a)^3}{(\alpha a)^6} V_0^3 e^{-3\alpha a} + O(e^{-4\alpha a})$$

soit un rapport $\frac{\mu_3}{\mu_2} \approx \frac{3}{2}$:

$$\frac{\mu_3}{\mu_2} \approx - \frac{4}{\alpha a} \left(\frac{\pi \rho a^3}{2\alpha a} \right)^{3/2}$$

Le calcul de μ_4 comprend trois termes (équation (IV.4)), en ρ^2 , ρ^3 et ρ^4 . Les termes en ρ^2 et ρ^3 se calculent aisément dans ce modèle, mais le terme en ρ^4 conduit à une intégrale qui serait très compliquée à résoudre analytiquement car il faudrait tenir compte des corrélations entre les six paires possibles des quatre atomes. Rappelons en effet que ce terme s'écrit :

$$\rho^4 \int g^{(4)}(\underline{r}_1, \underline{r}_2, \underline{r}_3, \underline{r}_4) \beta(\underline{r}_{12}) \beta(\underline{r}_{23}) \beta(\underline{r}_{34}) \beta(\underline{r}_{41}) d\underline{r}_1 d\underline{r}_2 d\underline{r}_3 d\underline{r}_4$$

Aussi nous avons estimé ce terme dans deux approximations successives. Tout d'abord, nous n'avons tenu compte que des

corrélations entre atomes successifs de la chaîne. (approximation 1). Pour améliorer ceci, nous avons introduit une corrélation entre les atomes 1 et 3, ou entre les atomes 2 et 4 (approximation 2). Dans le calcul exact, il faudrait tenir compte à la fois des corrélations entre les atomes 1 et 3 et 2 et 4, ce qui diminuerait légèrement la valeur de μ_4 .

Entre les deux approches 1 et 2, la variation du premier terme de μ_4 est donnée par :

$$\frac{4(\pi \rho a^3)^3 V_0 e^{-4\alpha a}}{(\alpha a)^9} - \{4(\alpha a)^5 + 10(\alpha a)^4 - 6(\alpha a)^3 - 34(\alpha a)^2 - 41\alpha a - \frac{35}{4}\}$$

Cela conduit à une correction assez faible dans le rapport $\frac{\mu_4}{\mu_2}$ comme le montre les résultats suivants.

Dans la première approximation, où nous ne tenons compte que des corrélations entre atomes voisins dans la chaîne, nous avons :

$$\frac{\mu_4}{\mu_2} = 0,6 \pi \rho a^3 + 2 + \frac{0,7}{\pi \rho a^3} \quad \text{pour } \alpha a = 4$$

$$\frac{\mu_4}{\mu_2} = 0,16 \pi \rho a^3 + 2 + \frac{1,7}{\pi \rho a^3} \quad \text{pour } \alpha a = 8$$

$$\frac{\mu_4}{\mu_2} = 0,096 \pi \rho a^3 + 2 + \frac{2}{\pi \rho a^3} \quad \text{pour } \alpha a = 10$$

Le deuxième calcul, un peu plus raffiné, abaisse un peu ces valeurs, soit :

$$\frac{\mu_4}{\mu_2} = 0,5 \pi \rho a^3 + 2 + \frac{0,7}{\pi \rho a^3} \quad \text{pour } \alpha a = 4$$

$$\frac{\mu_4}{\mu_2} = 0,10 \pi \rho a^3 + 2 + \frac{1,7}{\pi \rho a^3} \quad \text{pour } \alpha a = 8$$

$$\frac{\mu_4}{\mu_2} = 0,095 \pi \rho a^3 + 2 + \frac{2}{\pi \rho a^3} \quad \text{pour } a\alpha = 8$$

Une valeur de 4 pour $\pi \rho a^3$ semble raisonnable pour les métaux liquides près du point de fusion. La correction entre les deux approximations est très faible, comme le montre les résultats numériques rassemblés dans le tableau IV.1. Le calcul exact dans notre modèle de sphères dures nues en tenant compte des corrélations entre toutes les paires d'atomes, conduirait sans doute à une valeur du même ordre de grandeur, légèrement plus faible pour $\frac{\mu_4}{\mu_2}$: on s'attend en effet à ce que la correction soit du même ordre de grandeur qu'entre les deux approximations 1 et 2 où l'on tient compte successivement des corrélations entre atomes successifs de la chaîne, et des corrélations entre tous les atomes sauf entre une paire 1, 3 ou 2, 4.

Tableau IV.1

Valeurs numériques des rapports $\frac{\mu_3}{\mu_2}$ et $\frac{\mu_4}{\mu_2}$ pour $\pi \rho a^3 = 4$

	$a\alpha = 4$	$a\alpha = 8$	$a\alpha = 10$
$\frac{\mu_3}{\mu_2}$	- 1	- 0,25	- 0,2
$\frac{\mu_4}{\mu_2}$ Appr.1	4,5	3,1	2,9
$\frac{\mu_4}{\mu_2}$ Appr.2	4,1	3,8	2,9

Les rapports $\frac{\mu_3}{\mu_2^{3/2}}$ et $\frac{\mu_4}{\mu_2^2}$ décroissent quand α croît. Pour une valeur raisonnable de 8 du produit α , $\frac{\mu_3}{\mu_2^{3/2}}$ est assez faible (- 0,25) et le rapport $\frac{\mu_4}{\mu_2^2}$ voisin de la valeur de trois d'une gaussienne.

Le moment d'ordre trois est nul dans le solide de structure cubique simple et cubique centré. Dans la structure cubique à faces centrées (ou hexagonal compact) $\frac{\mu_3}{\mu_2^{3/2}}$ vaut - 1,16, soit une assez grande valeur en accord avec la forte asymétrie de la densité d'états (IV.23).

La valeur du rapport $\frac{\mu_4}{\mu_2^2}$ dans un solide vaut respectivement 2,5 pour un cubique simple, 2,62 pour un cubique centré et 2,75 pour un cubique à faces centrées.

La comparaison avec le solide montre que l'asymétrie de la courbe de densité d'états du liquide, reliée à $\frac{\mu_3}{\mu_2^{3/2}}$ est beaucoup plus faible que celle du cubique à faces centrées, à la différence aussi des bandes d'impuretés, où elle était très grande. Le rapport $\frac{\mu_4}{\mu_2^2}$ est un peu plus grand dans le liquide que dans le solide, ce qui correspond à la possibilité d'ailes peut-être un peu plus longues. Le rapport $\frac{\mu_4}{\mu_2^2}$ est voisin de la valeur 3 pour une gaussienne et les ailes seront peu importantes.

Il semble alors justifié pour des calculs pratiques de propriétés intégrales de la densité d'états, de représenter analytiquement la densité d'états par une gaussienne ajustée au second moment. C'est ce que nous allons faire pour calculer la chaleur de fusion et la tension superficielle des métaux de transition liquides. Il serait encore mieux d'utiliser un développement d'Edgeworth ajusté par exemple aux quatre premiers moments. Mais d'une part, la précision de nos calculs de μ_4 n'est pas très grande, comme nous venons de le voir, et d'autre part, comme nous

L'avons montré dans le chapitre I^{er}, le second moment suffit déjà pour obtenir une bonne estimation de l'énergie de cohésion ou de la tension superficielle.

2. Conclusion.

A l'aide des résultats du paragraphe 3, nous pouvons donner une description qualitative de la densité d'états d'une bande étroite s d'un métal liquide.

La largeur de la bande est finie, et d'ordre de grandeur comparable à celle du solide. La densité d'états semble raisonnablement être en $\sqrt{E-E_{\min}}$ près de la limite inférieure de la bande. La courbe est assez régulière, avec des ailes peu importantes et une faible dissymétrie vers les énergies négatives.

On peut songer à développer, comme dans le chapitre précédent sur les bandes d'impuretés, des méthodes pour resommer de façon approchée tous les moments et obtenir ainsi la densité d'états (IV.22). Comme nous l'avons déjà souligné, il faut alors faire des approximations sur l'ordre local. C'est ce que nous avons fait dans l'appendice C. Nous avons utilisé le même type d'approximations sur les moments que dans le chapitre précédent sur les bandes d'impuretés. Dans la description de l'ordre local, nous n'avons alors tenu compte que des corrélations entre atomes successifs dans les chaînes. Ceci ne permet pas d'obtenir des renseignements sur la densité d'états du liquide aussi précis que ceux pour les impuretés complètement désordonnées. Nos résultats de l'appendice C montrent cependant que ces approximations conduisent à une description qualitative de la densité d'états, conforme à ce que nous venons de dire.

L'ordre à courte distance doit jouer un rôle essentiel dans le métal liquide, et l'allure générale de sa densité d'états doit être assez similaire à celle du solide.

V. CHALEUR DE FUSION. TENSION SUPERFICIELLE.

Expérimentalement, la chaleur latente de fusion^(IV.15) et la tension superficielle^(IV.16) des métaux de transition liquides, présentent une allure de variation très grossièrement parabolique en fonction du remplissage de la bande d (figures 22 et 23), comme l'énergie de cohésion (figure 8).

Nous allons en donner une estimation très grossière pour une bande non dégénérée, à moitié remplie, en utilisant comme dans le chapitre II pour la densité d'états une courbe ajustée au second moment.

1. Chaleur de fusion.

La chaleur latente de fusion s'écrit comme la différence entre les enthalpies des phases solide et liquide au point de fusion.

Expérimentalement, elle présente, comme l'énergie de cohésion, un pic pour les métaux de transition du milieu des séries. Mais ces valeurs numériques sont beaucoup plus faibles, et elle ne représente qu'une faible fraction de l'énergie de cohésion (de l'ordre de $\frac{1}{20}$ à $\frac{1}{30}$).

Tableau IV.2

Métal	V	Cr	Mn	Nb	Mo	Te	Ta	W	Re
L_f kcal/mole	3,8	33,5	3,5	4,8	6,6	5,4	5,7	8,4	7,3
E_c kcal/mole	122	94	67	174	157	152	183	200	186
$\frac{L_f}{E_c}$	0,03	0,04	0,05	0,03	0,04	0,04	0,03	0,04	0,04

Nous allons vérifier cette caractéristique de la chaleur de fusion en estimant théoriquement pour une bande non dégénérée, la variation d'énergie interne, lorsqu'on passe du solide au liquide, soit :

$$L_f = \int_{E_{FS}}^{E_{FL}} E n_S(E) dE - \int_{E_{FL}}^{E_{FL}} E n_L(E) dE \quad (IV.10)$$

Les indices S et L représentent respectivement le cas du solide et le cas du liquide. Les énergies de Fermi E_{FS} et E_{FL} sont données par :

$$z = \int_{E_{FS}}^{E_{FS}} n_S(E) dE = \int_{E_{FL}}^{E_{FL}} n_L(E) dE \quad (IV.11)$$

où z est le nombre d'électrons dans la bande.

Nous allons donner une estimation du rapport de la chaleur de fusion à l'énergie de cohésion du solide parfait pour une bande à moitié remplie. Pour cela, nous utilisons pour la densité d'états du solide et du liquide, deux gaussiennes ajustées à leur second moment μ_2 .

L'énergie de cohésion et la chaleur de fusion, dans le cas d'une bande non dégénérée à moitié pleine, sont alors données par :

$$E_{cS} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sqrt{\mu_{2S}} \quad (IV.12)$$

$$L_f = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \{ \sqrt{\mu_{2S}} - \sqrt{\mu_{2L}} \}$$

Pour calculer le rapport de la chaleur de fusion à l'énergie de cohésion du cristal parfait, nous utilisons les équations (IV.8) et (IV.9) donnant respectivement le second moment de la densité d'états du liquide pour une fonction de corrélation de paires de sphères dures nues, et celui du solide. Nous avons déjà montré, dans le paragraphe 3, que pour des valeurs raisonnables des paramètres a, b et α , la variation du second moment est très faible lorsqu'on passe d'un solide à structure compacte au liquide. Par exemple, pour des paramètres tels que $b=3$

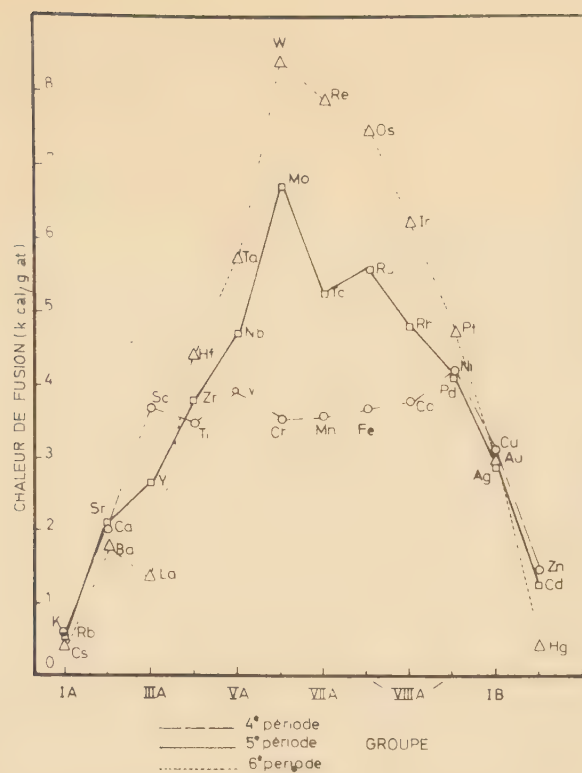


FIG 22 Valeurs expérimentales de la chaleur de fusion des métaux de transition (d'après K.A. Gschneider⁽¹⁵⁾)

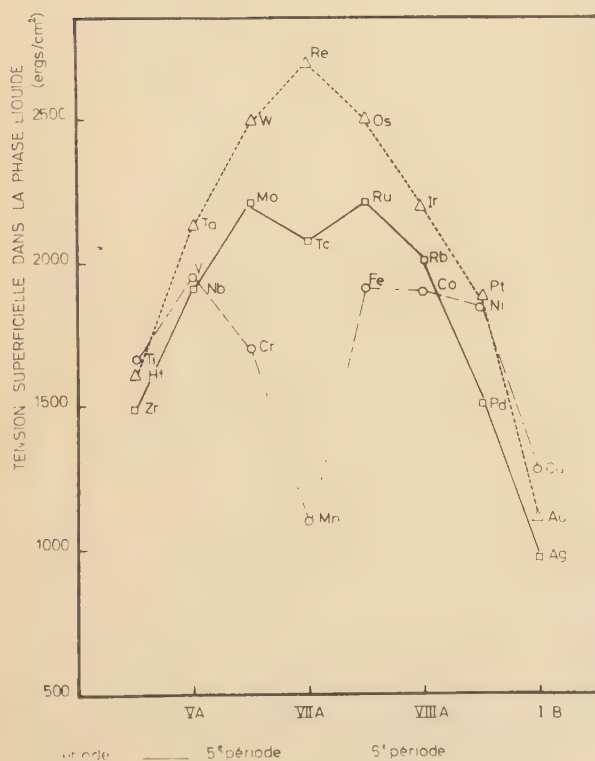


FIG 23 Valeurs expérimentales de la tension superficielle des métaux de transition (liquides) (d'après B.C. Allen⁽¹⁶⁾)

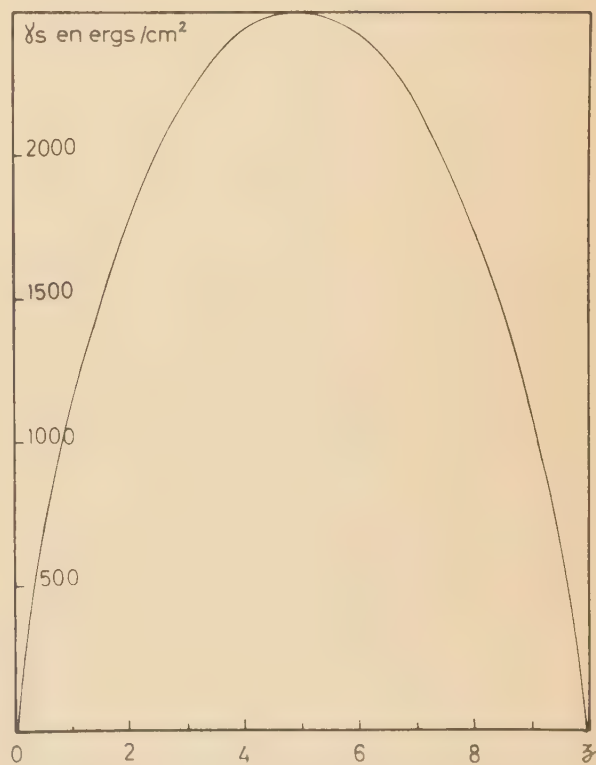


FIG 25 Variation approchée de la tension superficielle des métaux de transition liquides (en ergs/cm²) en fonction du remplissage de la bande d

$a = 2,5 \text{ \AA}$ (soit $\frac{b-a}{b} \sim \frac{1}{6}$), et $\alpha = 3 \text{ \AA}^{-1}$, nous avons :

$$\frac{\mu_{2S} - \mu_{2L}}{\mu_{2S}} \approx \frac{1}{10}$$

L'équation (IV.12) montre que le rapport de la chaleur de fusion à l'énergie de cohésion du cristal, s'écrit alors :

$$\frac{L_f}{E_{cS}} = 1 - \sqrt{\frac{\mu_{2S}}{\mu_{2L}}} \approx \frac{1}{20} \quad (\text{IV.13})$$

Nous pouvons aisément étendre le calcul précédent à un remplissage de bande quelconque, comme dans le chapitre II. Nous ne connaissons pas, pour l'instant, assez bien la valeur du second moment de la densité d'états du liquide pour que cela ait beaucoup d'intérêt. La valeur précise de la chaleur de fusion, qui est toujours une faible fraction de l'énergie de cohésion, dépend en effet très fortement de la variation de second moment entre les phases du solide et du liquide. Il serait intéressant de calculer le second moment du liquide, en utilisant des valeurs plus réalistes pour l'intégrale de recouvrement et pour la fonction de corrélation de paires. Notons que pour l'instant (cf. § 2), celle-ci n'a pratiquement jamais été mesurée expérimentalement dans les métaux de transition liquides.

Dans le cas réel d'une bande dégénérée d , le calcul du second moment de la densité d'états du liquide, nécessite la variation avec la distance, des intégrales de recouvrement entre fonctions d , ce qui pour l'instant n'a pratiquement guère été calculé.

Mais, on peut inversement utiliser la valeur expérimentale du rapport de la chaleur de fusion à l'énergie de cohésion du cristal, pour déterminer la variation du second moment entre les deux phases, solide et liquide.

Ainsi, pour le chrome $\frac{L_f}{E_c} = 0,04$. Dans ce cas le second moment de la densité d'états du liquide vaut :

$$\mu_{2L} = \mu_{2S}(1 - 0,08)$$

Nous obtenons ainsi une valeur de $13,8(\text{eV})^2$ ou de $4,8(\text{eV})^2$ pour μ_{2L} , pour des valeurs respectives de μ_{2S} de $15(\text{eV})^2$ ou de $5,2(\text{eV})^2$. Comme nous l'avons vu dans le chapitre II, la première valeur s'obtient en utilisant le calcul des intégrales de recouvrement d'Asdente et al^(II.18), et la deuxième valeur, en ajustant le second moment à la valeur expérimentale de l'énergie de cohésion.

2. Tension superficielle.

La tension superficielle des métaux de transition liquides a été mesurée expérimentalement^(IV.16) de façon extensive (figure 23). Il est impossible de faire une comparaison systématique avec les valeurs correspondantes pour le solide, car, comme nous l'avons souligné dans le chapitre II, très peu de mesures ont été faites dans la phase solide.

Un raisonnement analogue à celui du paragraphe précédent sur la chaleur de fusion, permet de prévoir une valeur de la tension superficielle du même ordre de grandeur dans les deux phases liquide et solide. C'est bien ce que donne l'expérience, dans les rares cas où la tension superficielle des deux phases a été mesurée. Ainsi pour le fer, la tension superficielle de la phase δ vaut pour un plan (110)^(IV.18) 2100 ergs/cm^2 et celle du liquide (IV.16, IV.17), 1900 ergs/cm^2 .

Nous allons estimer la tension superficielle d'un métal liquide, dans le cas d'une bande non dégénérée, à moitié remplie, en utilisant le même type d'approximations que pour la chaleur de fusion.

Rappelons que la tension superficielle est donnée par :

$$\gamma_S = \int_0^{E_F} E n'_L(E) dE - \int_0^{E_F} E n_L(E) dE \quad (\text{IV.14})$$

où les quantités primées correspondent au cas du liquide avec surface. Dans le cas d'une bande à moitié remplie, il n'y a pas de variation du niveau de Fermi, comme nous l'avons déjà remarqué dans le cas du solide.

Soient μ_2 et μ'_2 respectivement le second moment de la densité d'états du liquide, et du liquide avec une surface. Nous avons :

$$\mu'_{2L} = \mu_{2L} - \frac{2\varepsilon}{(V\rho)^{1/3}} \quad (\text{IV.15})$$

où ε est une constante liée à la modification de l'ordre local par la surface, et que nous estimerons.

En ajustant des gaussiennes aux seconds moments des densités d'états $n_L(E)$ et $n'_L(E)$, nous obtenons pour une bande à moitié remplie :

$$\begin{aligned} \gamma_S &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} (V\rho)^{1/3} \{ \sqrt{\mu_{2L}} - \sqrt{\mu'_{2L}} \} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{\varepsilon}{\sqrt{\mu_{2L}}} \end{aligned} \quad (\text{IV.16})$$

Nous cherchons maintenant à estimer la constante ε . Pour cela nous supposons que chaque atome dans le liquide a Z premiers voisins, et que chaque atome en surface n'a que $Z-\Delta$ premiers voisins. Dans ce cas, si $\langle\beta\rangle$ est la valeur moyenne de l'intégrale de recouvrement, nous avons :

$$\varepsilon = \Delta\langle\beta\rangle^2$$

soit pour la tension superficielle :

$$\gamma_S = \frac{\Delta\langle\beta\rangle}{\sqrt{2}Z} \quad (\text{IV.17})$$

Cette équation est analogue à celle que nous avons obtenue au chapitre II (équation II.28) pour les solides dans un modèle simple de liaisons coupées.

Pour évaluer Δ , nous supposons que les atomes du liquide réalisent un empilement compact en surface. Pour calculer la contribution des atomes de la surface au second moment de la densité d'états, donné par l'équation (IV.4), nous intégrons tout d'abord à l'extérieur de l'angle solide Ω dessiné sur la figure 27a. Dans ce cas, la contribution des atomes en surface au second moment

s'écrit simplement :

$$\Omega \int_0^{\infty} \beta^2(R) g(R) R^2 dR = \frac{3}{4} \mu_{2L} \quad (\text{IV.18})$$

Ce modèle revient donc à prendre un rapport $\frac{\Delta}{Z} = \frac{1}{4} = 0,25$.

On peut raffiner un peu cette description, en intégrant sur un contour plus complexe tenant mieux compte de la surface (figure 27b). On obtient ainsi une correction en $e^{-2\alpha a}$ par rapport à l'intégration sur Ω (équation III.18). Pour les valeurs usuelles du paramètre αa , cette correction est négligeable.

Remarquons qu'un modèle de liaisons coupées donne la même estimation de la tension superficielle. En effet, si nous supposons que le liquide est assez dense pour avoir $Z = 12$ premiers voisins, nous pouvons estimer Δ à 3 comme dans le solide, et le rapport $\frac{\Delta}{Z}$ vaut 0,25.

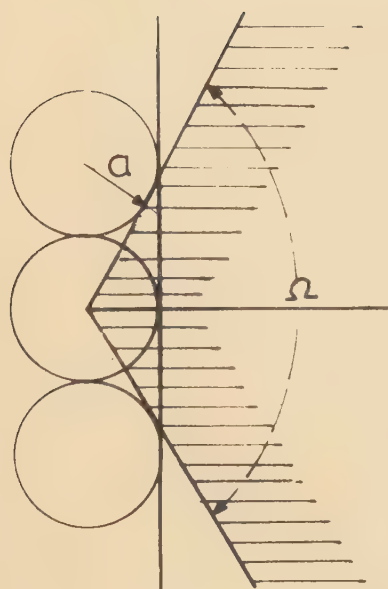
Nous trouvons, dans ces approximations, une tension superficielle pour le liquide, légèrement plus faible que celle d'une face deux d'un solide. En effet, dans le cas d'une face deux d'un solide compact, le rapport $\frac{\Delta}{Z}$ vaut aussi 0,25, mais la valeur moyenne de l'intégrale de recouvrement doit être légèrement plus faible dans le liquide que dans le solide, du fait de la dilatation à la fusion.

Dans ce modèle, pour Δ et Z finis, on peut aisément obtenir la variation de la tension superficielle en fonction du remplissage de la bande. Si E_F est le niveau de Fermi du liquide non coupé, on a :

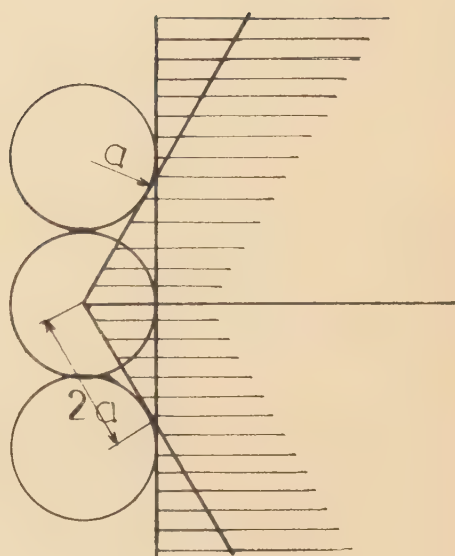
$$\gamma_S = \frac{\Delta < \beta >^2}{\sqrt{2\pi\mu_{2L}}} e^{-\frac{E_F^2}{2\mu_{2L}}} \quad (\text{IV.19})$$

Dans le cas d'une bande dégénérée d, le principe du calcul est le même. L'équation (IV.19) se réécrit :

$$\gamma_S = \frac{\Delta < \beta >}{\sqrt{2\pi Z}} \frac{10}{\sqrt{5}} e^{-\frac{5E_F^2}{2\mu_{2L}}} \quad (\text{IV.20})$$



a



b

FIG: 24

où la valeur moyenne de l'intégrale de recouvrement $\langle \beta \rangle$ est calculée en sommant sur les cinq types de fonctions d.

Nous avons utilisé les valeurs expérimentales de l'énergie de cohésion et de la chaleur de fusion du chrome pour déterminer le second moment de la densité d'états dans les phases solide et liquide, considérés ici comme paramètres. Nous avons trouvé respectivement une valeur de $5,2(\text{eV})^2$ pour μ_{2S} et de $4,8(\text{eV})^2$ pour μ_{2L} .

La figure 25 représente la variation de la tension superficielle en fonction du remplissage de la bande d calculée à partir de l'équation (IV.20), en utilisant les données du chrome. Le chrome a une structure cristalline cubique centrée, et il est raisonnable de prendre dans la phase liquide les valeurs respectives de 8 pour Z et de 2 pour Δ .

En particulier, pour une bande à moitié remplie, cas du chrome, nous trouvons ainsi une tension superficielle de 2.500 ergs/cm^2 , ce qui est donc nettement plus grand que la valeur expérimentale^(IV.19) de 1700 ergs/cm^2 .

Ce calcul ne donne évidemment que l'ordre de grandeur des résultats, car il utilise des hypothèses trop grossières sur l'ordre local du liquide. Mais qualitativement, nous reproduisons bien la variation expérimentale de la tension superficielle des métaux de transition liquides en fonction du remplissage de la bande d (figures 23 et 25).

C O N C L U S I O N G E N E R A L E

Nous avons cherché, dans ce travail, à présenter quelques applications simples d'une méthode de moments qui permet aisément l'utilisation de l'approximation des liaisons fortes dans un système désordonné. En effet, dans ce cas il n'y a plus de théorème de Bloch et le calcul explicite des états électroniques est un problème pratiquement insoluble. Nous avons alors montré qu'il était possible d'étudier directement la densité d'états par l'intermédiaire de ses moments, quelque soit l'ordre qui régit dans le système.

Dans une première partie, nous avons obtenu un certain nombre de résultats généraux sur la densité d'états d'un système d'atomes quelconques, dans l'approximation des liaisons fortes :

- En utilisant un théorème dû à Perron sur la localisation des valeurs propres d'une matrice, nous avons montré, au moins pour une bande s , que la largeur de la bande était liée à l'ordre à courte distance. La bande est d'autant plus large que la distance minimum d'approche entre atomes est plus faible. Dans un système complètement désordonné, où il n'y a pas de distance minimum d'approche entre atomes, la bande n'est pas limitée aux énergies négatives.

- Nous avons montré que les moments de la densité d'états étaient directement liés aux intégrales de recouvrement entre paires d'atomes moyennées par les fonctions de corrélation des atomes dans le système. Dans le cas où les atomes sont sur un réseau, les moments sont reliés à un calcul de chemins sur le réseau.

Dans la suite de notre travail, nous avons appliqué successivement ces résultats généraux à trois cas physiques de complexité croissante, énergie de cohésion et tension superficielle d'un cristal, bande formée par des impuretés complètement désordonnées dans un semiconducteur fortement dopé, et métaux de transition liquides.

- Pour étudier l'énergie de cohésion et la tension superficielle des métaux de transition solides, nous avons traité complètement le cas schématique d'une bande non dégénérée d'un cristal cubique simple, parfait ou coupé par un plan (100). Nous avons calculé exactement tous les moments de la densité d'états du cristal parfait et du cristal coupé. Nous avons montré, en comparant avec un calcul numérique, que la connaissance des premiers moments suffit pour obtenir une bonne estimation de l'énergie de cohésion et de la tension superficielle quelque soit le remplissage de la bande.

Nous avons ensuite utilisé ces conclusions pour développer quelques applications physiques succinctes. Nous avons ainsi étudié à l'aide du second moment de la densité d'états, l'énergie de cohésion et la tension superficielle de quelques structures de certains métaux de transition en tenant compte de la dégénérescence de la bande d. Nous avons ainsi raisonnablement expliqué la variation générale de l'énergie de cohésion dans une série de transition, et la stabilité relative des phases cubique centré et cubique à faces centrées.

Il serait très intéressant de développer l'utilisation de cette méthode de moments pour une étude plus poussée de la stabilité relative des phases des métaux de transition en étudiant systématiquement les intégrales de recouvrement, ou pour une étude de leurs énergies de fautes (fautes d'empilement,...).

- Nous avons étudié ensuite la densité d'états d'une bande formée par des impuretés complètement désordonnées, dans un semiconducteur moyennement dopé. Nous avons utilisé une approximation de Hartree, et nous nous sommes ainsi placés à une concentration en impuretés supérieure à la concentration critique de la transition de Mott (transition isolant-métal). La concentration doit être aussi assez faible pour pouvoir raisonnablement négliger les états excités des impuretés. Ces deux conditions sont remplies, dans le cas du germanium par exemple, pour des concentrations en impuretés voisines de 10^{17} impuretés par cm^3 .

Dans le cas un peu schématique où il n'y a pas de distance minimum d'approche entre les atomes, la bande s'étend à l'infini aux énergies négatives. Nous retrouvons bien ce résultat en développant une approximation sur les cumulants. Les fluctuations en concentration conduisent en effet à une queue infinie aux énergies négatives d'allure gaussienne. Ce résultat est en accord avec ceux de Lax et Halperin obtenus par une méthode complètement différente. Nous avons aussi trouvé une décroissance exponentielle de la densité d'états vers la borne supérieure du spectre, aux énergies positives. Celle-ci est donnée par la valeur absolue du maximum de l'intégrale de recouvrement.

Il serait intéressant de comparer directement les approximations que nous avons développées pour la densité d'états aux résultats par exemple de la méthode des fonctions de Green, en essayant de traduire nos approximations en termes de diagrammes. On peut aussi penser poursuivre des calculs explicites dans le cas à une dimension où un certain nombre de résultats sont déjà acquis.

- Enfin nous étudions les propriétés des métaux de transition liquides schématisés par une bande s étroite. Ce problème est plus délicat que celui des bandes d'impuretés. En effet, à la fusion, il subsiste dans le métal un ordre local qui joue un rôle essentiel car les propriétés des métaux liquides sont très proches de celles des solides. En fait, cet ordre local est très mal connu, car seule la fonction de corrélation de paires d'atomes est donnée par l'expérience.

Or il intervient dans le moment d'ordre p , des fonctions de corrélation de tous ordres jusqu'à l'ordre p et seul le second moment μ_2 peut être calculé exactement. Nous avons estimé dans un modèle de corrélation de sphères dures nues sa valeur, légèrement plus faible que celle du solide. En prenant comme estimation de la largeur de la bande $\sqrt{\mu_2}$, cela conduit à une bande d'étendue en énergie comparable dans le solide et le liquide. Une borne supérieure de sa largeur nous est d'ailleurs donnée par l'application du théorème de Perron. Cette borne correspond à la largeur d'un

système d'atomes compacts ayant comme distance interatomique la distance minima d'approche entre deux atomes dans le liquide. Un calcul détaillé de la densité d'états dépend des approximations que l'on développe sur l'ordre local.

Nous avons étudié, avec le second moment μ_2 , la chaleur latente de fusion et nous avons trouvé, en accord avec l'expérience, une valeur qui représente une faible fraction de l'énergie de cohésion. De la même façon, nous avons aussi prévu une tension superficielle du même ordre de grandeur dans les deux phases, solide et liquide.

En conclusion générale, nous pouvons souligner que la méthode des moments que nous avons développée dans la première partie et que nous avons ensuite appliquée à des modèles simples (bande non dégénérée) s'avère une approche fructueuse de l'étude des systèmes désordonnés dans l'approximation des liaisons fortes.

Il serait en particulier intéressant de la développer pour une bande d des métaux de transition perturbés par de gros défauts (faute d'empilement,...). Dans les métaux de transition liquides, par contre, il semble que la connaissance de l'ordre local soit trop fragmentaire pour pouvoir étudier avec précision leur bande d. Enfin, l'approximation des liaisons fortes étant formellement analogue à l'étude des phonons, il serait intéressant de développer cette méthode pour étudier des spectres de phonons dans des systèmes amorphes.

A P P E N D I C E A.1

SINGULARITES DE LA DENSITE D'ETATS

Nous avons vu dans le chapitre I (§ 4) qu'il était possible de trouver les points singuliers de la densité d'états et son comportement à leur voisinage, en étudiant simplement la forme asymptotique de la fonction caractéristique, transformée de Fourier de la densité d'états.

Nous allons étudier ainsi les singularités d'une bande non dégénérée d'un cristal cubique simple parfait ou coupé par un plan (100).

1. Cristal cubique simple parfait.

La fonction caractéristique est dans ce cas (II.9, II.12) le cube de la fonction de Bessel $J_0(2\beta x)$ (équation II.5), où β est l'intégrale de recouvrement.

La forme asymptotique de $J_0(2\beta x)$ s'écrit (II.14) :

$$J_0(2\beta x) \approx \sqrt{\frac{1}{\pi\beta}} \frac{1}{x^{1/2}} \cos(2\beta x - \frac{\pi}{4}) \quad x \rightarrow \infty \quad (A.1)$$

$$\text{et } J_0(2\beta x) = J_0(-2\beta x)$$

soit, pour $J_0^3(2\beta x)$:

$$J_0^3(2\beta x) \approx \frac{1}{2|x|^{3/2}} \frac{1}{|2\pi\beta|^{3/2}} \left[-\cos 6\beta x + 3\cos 2\beta x + \sin 6\beta x \operatorname{sgn} x + 3\sin 2\beta x \operatorname{sgn} x \right] \quad (A.2)$$

La forme asymptotique de $J_0^3(2\beta x)$ étant une fonction oscillante, décroissant à l'infini comme une puissance de x , les propriétés des transformées de Fourier (II.16) montrent que la densité d'états, transformée de Fourier de $J_0^3(2\beta x)$, est singulière aux points $E = +6\beta$ et $E = +2\beta$.

La forme de la densité d'états à leur voisinage, s'obtient en étudiant la transformée de Fourier de la forme asymptotique de la fonction caractéristique, soit :

$$\begin{aligned} n_{\text{sing}}(E) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{iEx} J_{0AS}^3(2\beta x) dx \\ &= \mathcal{F} J_{0AS}^3(2\beta x) \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

où $J_{0AS}^3(2\beta x)$ est donnée par l'équation (A.2).

Les transformées de Fourier respectives de $|x|^{-3/2}$ et de $|x|^{-3/2} \text{sgn } x$ sont^(II.16) :

$$\begin{aligned} \mathcal{F} |x|^{-3/2} &= A |E|^{1/2} \\ \mathcal{F} |x|^{-3/2} \text{sgn } x &= -A i |E|^{1/2} \text{sgn } E \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

où A est une constante qui vaut -4π .

D'autre part, si la transformée de Fourier d'une fonction $f(x)$ s'écrit $F(E)$, nous avons :

$$\begin{aligned} F(E) &= \mathcal{F} f(x) \\ F(E+a) + F(E-a) &= 2 \mathcal{F} \cos ax f(x) \\ F(E+a) - F(E-a) &= 2i \mathcal{F} \sin ax f(x) \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

A l'aide des équations (A.3), (A.4) et (A.5), il est alors aisé de vérifier que :

$$n_{\text{sing}}(E) = \frac{1}{4\pi 2\beta^{3/2}} \begin{cases} \sqrt{E+6\beta} + \sqrt{6\beta-E} & 0 < E < 2\beta \\ \sqrt{E+6\beta} + \sqrt{6\beta-E} - 3\sqrt{E-2\beta} & 2\beta < E < 6\beta \end{cases}$$

$$n_{\text{sing}}(E) = n_{\text{sing}}(-E) \quad (\text{A.6})$$

L'équation (A.6) donnant la transformée de Fourier de la forme asymptotique de la fonction caractéristique, montre que la densité d'états se comporte en $\sqrt{|E|-6\beta}$, près de ses extrémités $E = \pm 6\beta$, et a une discontinuité de pente infinie aux points $E = \pm \frac{E_{\text{max}}}{3}$ (figure 4).

2. Cristal cubique simple coupé par un plan (100).

La variation de la densité d'états due à la coupure, est donnée par l'équation (II.20), soit :

$$n(E) = \frac{1}{4\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ixE} \left[J_0^3(2\beta x) - J_0^2(2\beta x) \cos 2\beta x \right] dx \quad (A.7)$$

La forme asymptotique de $J_0^3(2\beta x)$ est donnée par l'équation (A.2) et celle de $J_0^2(2\beta x) \cos 2\beta x$ s'écrit aisément à l'aide de l'équation (A.1) :

$$J_0^2(2\beta x) \cos 2\beta x \sim \frac{1}{2\pi\beta x} \left[\cos 2\beta x \operatorname{sgn} x + \frac{1}{2} \sin 6\beta x + \frac{1}{2} \sin 2\beta x \right] \quad (A.8)$$

quand $x \rightarrow \infty$

La variation de la densité d'états due à la coupure, est donc singulière, comme celle du cristal parfait, aux extrêmités du spectre et aux points $E = \pm 2\beta$.

Comme précédemment, pour obtenir son comportement près des points singuliers, nous étudions la transformée de Fourier de $J_0^3(2\beta x) - \cos 2\beta x J_0^2(2\beta x)$.

Les transformées de Fourier respectives de $\frac{1}{x}$, et $\frac{\operatorname{sgn} x}{x}$ s'écrivent :

$$\mathcal{F} \frac{1}{x} = - \frac{i\pi}{2\beta} \operatorname{sgn} E \quad (A.9)$$

$$\mathcal{F} \frac{1}{x} \operatorname{sgn} x = - 2 \operatorname{Log} \left| \frac{E}{4\pi\beta} \right|$$

En utilisant les résultats précédents (équation (A.6)) et les équations (A.7), (A.8) et (A.9), nous voyons aisément que la variation de la densité d'états $\delta n(E)$ est toujours en $\sqrt{|E| - 6\beta}$ aux extrêmités du spectre, et diverge logarithmiquement aux points $E = \pm 2\beta$ en $\frac{1}{16\pi^2\beta} \operatorname{Log} |E - \pm 2\beta|$.

A P P E N D I C E A.2

ENERGIE DE COHESION D'UN CRISTAL CUBIQUE SIMPLE

Nous étudions la variation de l'énergie de cohésion d'un cristal cubique simple, en fonction du remplissage de la bande (non dégénérée) en utilisant pour la densité d'états différentes courbes ajustées à ses premiers moments. Ceux-ci sont donnés par l'équation (II.13) :

$$\begin{aligned} \mu_0 &= 1 \\ \mu_2 &= 6\beta^2 \\ \mu_4 &= 90\beta^4 \\ \mu_6 &= 1860\beta^6 \end{aligned} \quad \text{soit un rapport } \frac{\mu_4}{\mu_2} = 2,5.$$

Nous utiliserons successivement pour la densité d'états une constante, une parabole, une gaussienne et une série d'Edgeworth ajustée aux quatre premiers moments.

1. Constante.

Nous approchons tout d'abord la densité d'états par un rectangle de largeur $2E_{\max}$ et ajusté à μ_0 , soit :

$$n(E) = \frac{1}{2E_{\max}} = \frac{1}{12\beta}$$

Les premiers moments s'écrivent :

$$\begin{aligned} \mu_2 &= 12\beta^2 \\ \mu_4 &\approx 260\beta^4 \end{aligned} \quad \text{soit un rapport } \frac{\mu_4}{\mu_2} = 1,8$$

Un rectangle représente évidemment assez mal la densité d'états réelle, et même les premiers moments ne sont guère en accord. Mais ce modèle grossier est intéressant car il conduit à une variation parabolique en fonction du remplissage, soit :

$$E_c = E_{\max} z (1 - z)$$

Pour une bande à moitié pleine, l'énergie de cohésion vaut $0,25 E_{\max}$.

2. Parabole.

Nous approchons la densité d'états par une parabole de largeur $2E_{\max}$, normalisée à l'unité ($\mu_0=1$), ce qui fixe les constantes a et b :

$$n(E) = b + aE^2$$

Les constantes a et b sont telles que $E_{\max} = \sqrt{\frac{b}{a}}$ et $bE_{\max} = \frac{3}{4}$.

Ce modèle est déjà réaliste comme le montre les premiers moments :

$$\mu_2 = \frac{36}{5} \approx 7\gamma^2$$

$$\mu_4 \approx 108\gamma^4 \quad \text{soit un rapport } \frac{\mu_4}{\mu_2} = \frac{15}{7} = 2,1.$$

$$\mu_6 \approx 740\gamma^6$$

L'énergie de cohésion est donnée par :

$$E_c = \frac{1,3}{8} E_{\max} \left(1 - 2 \frac{E_F^2}{E_{\max}^2} + \frac{E_F^4}{E_{\max}^4} \right) \quad (\text{A.10})$$

où le niveau de Fermi est déterminé par :

$$z = \frac{1}{2} + \frac{1}{4} \frac{E_F}{E_{\max}} \left(z - \frac{E_F^2}{E_{\max}^2} \right) \quad (\text{A.11})$$

En particulier, pour une bande à moitié pleine, l'énergie de cohésion vaut $(E_c)_{E_F=0} = 0,1375 E_{\max}$.

3. Gaussienne.

Nous décrivons maintenant la densité d'états par une gaussienne ayant comme second moment celui du cristal, soit :

$$n(E) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\mu_2}} e^{-\frac{E^2}{2\mu_2}}$$

avec $\mu_2 = 6\beta^2$

Les moments de la gaussienne ($\mu_4 = 108\beta^4$, $\mu_6 = 3240\beta^6$, ...) sont plus grands que les moments réels de la densité d'états. La gaussienne a des ailes trop importantes. L'énergie de cohésion s'écrit :

$$E_c = \sqrt{\frac{\mu_2}{2\pi}} e^{-\frac{E_F^2}{2\mu_2}} = \frac{5}{\sqrt{3\pi}} E_{\max} e^{-\frac{3E_F^2}{E_{\max}^2}} \quad (A.12)$$

où le niveau de Fermi est déterminé par l'équation :

$$z = \frac{1}{2} \left[1 + \operatorname{Erf}\left(\frac{E_F\sqrt{3}}{E_{\max}}\right) \right] \quad (A.13)$$

La fonction erreur est définie comme :

$$\operatorname{Erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt$$

Pour une bande à moitié pleine, l'énergie de cohésion vaut $E_c = 0,163E_{\max}$.

4. Série d'Edgeworth.

Il est possible d'ajuster une gaussienne multipliée par un polynome de degré D aux moments successifs (jusqu'à l'ordre D) de la densité d'états, comme nous l'avons vu dans le chapitre I. Nous ajusterons la courbe aux quatre premiers moments, et dans ce cas $n(E)$ s'écrit :

$$n(E) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\mu_2}} e^{-\frac{E^2}{2\mu_2}} \left[1 + \frac{\mu_4 - 3\mu_2^2}{24\mu_2^2} \left(3 - \frac{6E^2}{\mu_2} + \frac{E^4}{\mu_2^2} \right) \right]$$

Nous vérifions que les moments suivants seront plus proches des moments réels (ainsi $\mu_6 = 1620\beta^6$ au lieu de $1860\beta^6$).

L'énergie de cohésion s'écrit :

$$E_c = \frac{E_{\max}}{2\sqrt{3\pi}} e^{-\frac{3E_F^2}{E_{\max}^2}} \left[1 - \frac{1}{24} \frac{\mu_4 - 2\mu_2^2}{\mu_2^2} - \frac{1}{2} \frac{\mu_4 - 3\mu_2^2}{\mu_2^2} \frac{E_F^2}{E_{\max}^2} + \frac{3}{2} \frac{\mu_4 - 3\mu_2^2}{\mu_2^2} \frac{E_F^4}{E_{\max}^4} \right]$$

où le niveau de Fermi est donné par :

$$z = \frac{1}{2} \left[1 + \operatorname{Erf} \left(\frac{\sqrt{3E_F}}{E_{\max}} \right) \right] + \frac{1}{2\sqrt{3\pi}} \frac{E_F}{E_{\max}} e^{-\frac{3E_F^2}{E_{\max}^2}} \left[\frac{1}{8} \frac{\mu_4 - 3\mu_2^2}{\mu_2^2} \left(1 + \frac{2E_F^2}{E_{\max}^2} \right) \right]$$

Pour une bande à moitié pleine, l'énergie de cohésion vaut $0,0166 E_{\max}$, soit une valeur très proche du résultat $0,0167 E_{\max}$ du calcul numérique exact.

A P P E N D I C E A.3

TENSION SUPERFICIELLE D'UN CRISTAL CUBIQUE SIMPLE COUPE PAR UN PLAN (100).

Nous calculons la variation de la tension superficielle d'un cristal cubique simple coupé par un plan (100) en fonction du remplissage de la bande, en ajustant une courbe pour $\delta n(E)$ à la variation des quatre premiers moments. Nous prendrons successivement $\delta n(E)$ sous la forme de différence de deux paraboles et de deux gaussiennes.

1. Différence de deux paraboles.

Nous écrivons la variation de la densité d'états $\delta n(E)$ due à la coupure sous la forme de différence de deux paraboles ajustées aux quatre premiers moments :

$$\delta n(E) = b - aE^2 - (b' - a'E^2)$$

La courbe $\delta n(E)$ est négative aux grandes énergies et la demie largeur est donnée par $E_{\max} = \sqrt{\frac{b'}{a'}}$. Les constantes a, b, a', b' sont déterminées par les conditions :

$$\text{- Aire totale nulle } \int_{-E_{\max}}^{E_{\max}} \delta n(E) dE = 0$$

$$\text{- } E_{\max} = \sqrt{\frac{b'}{a'}}$$

$$\text{- } \delta \mu_2 = -\beta^2 = \int_{-E_{\max}}^{E_{\max}} E^2 \delta n(E) dE$$

$$\text{- } \delta \mu_4 = -29\beta^4 = \int_{-E_{\max}}^{E_{\max}} E^4 \delta n(E) dE$$

La parabole $b - aE^2$ a aussi une largeur légèrement plus faible que celle de la bande ($\sqrt{\frac{b}{a}} = 0,94 E_{\max}$).

Le moment d'ordre 6 de cette courbe vaut $-376\beta^6$, soit une valeur nettement plus petite que la valeur réelle $-862\beta^6$.

La tension superficielle par atome de surface s'écrit :

pour $|E_F| < 0,94 E_{\max}$

$$\gamma_s = E_{\max} \left[0,027 - 0,057 \frac{E_F^2}{E_{\max}^2} + 0,03 \frac{E_F^4}{E_{\max}^2} \right]$$

pour $|E_F| > 0,94 E_{\max}$

$$\gamma_s = E_{\max} \left[0,086 - 0,058 \frac{E_F^2}{E_{\max}^2} - 0,007 \frac{E_F^4}{E_{\max}^2} \right]$$

Le niveau de Fermi étant fixé par l'équation (A.11) pour une bande à moitié pleine, la tension superficielle vaut $0,027 E_{\max}$.

2. Différence de deux gaussiennes.

Nous écrivons $\delta n(E)$ sous la forme d'une différence de deux gaussiennes ajustées aux quatre premiers moments, soit :

$$\delta n(E) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_1} e^{-\frac{E^2}{2\sigma_1^2}} - \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_2} e^{-\frac{E^2}{2\sigma_2^2}}$$

σ_1 et σ_2 sont tels que :

$$\delta\mu_2 = \sigma_1^2 - \sigma_2^2 = -\beta^2 \quad \text{soit } \sigma_1 = 0,347 E_{\max}$$

$$\delta\mu_4 = 3(\sigma_1^4 - \sigma_2^4) = 29\beta^4 \quad \sigma_2 = 0,385 E_{\max}$$

Le moment d'ordre 6 de cette courbe vaut $-1055\beta^6$, soit une valeur assez proche de la valeur réelle $-862\beta^6$.

La tension superficielle par atome de surface s'écrit :

$$\gamma_s = \frac{2}{\sqrt{2\pi}} \left[\sigma_2 e^{-\frac{E_F^2}{2\sigma_2^2}} - \sigma_1 e^{-\frac{E_F^2}{2\sigma_1^2}} \right] + E_F \left[\operatorname{Erf}\left(\frac{E_F}{\sqrt{2}\sigma_2}\right) - \operatorname{Erf}\left(\frac{E_F}{\sqrt{2}\sigma_1}\right) \right]$$

Le niveau de Fermi est donné par l'équation (A.13). Pour une bande à moitié pleine, la tension superficielle vaut $0,0030 E_{\max}$.

A P P E N D I C E B.1

AUTRE APPROXIMATION SUR LES MOMENTS POUR UNE BANDE D'IMPURETES

Nous partons de la fonction de Green donnée par la formule (I.21). La densité d'états s'écrit alors :

$$n(E) = \frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \sum_p \frac{1}{(E+i\varepsilon)^{p+1}} \mu_p \quad (\text{B.1})$$

avec

$$\mu_p = \frac{1}{N} \langle\langle \sum_{i_1 \dots i_p} \beta_{i_1 i_2} \dots \beta_{i_p i_1} \rangle\rangle \quad (\text{B.2})$$

Nous cherchons maintenant à tenir compte dans le développement en concentration des moments, des termes où un ou plusieurs points intermédiaires sont identiques au site initial. Nous écrivons :

$$\mu_p = \frac{1}{N} \sum_{i_1} (\mu'_p + \sum_{q+r=p} \mu'_q \mu'_r + \sum_{q+r+s=p} \mu'_q \mu'_r \mu'_s + \dots) \quad (\text{B.3})$$

où nous définissons les quantités μ'_p fonction du site initiale i_1 par :

$$\mu'_p = \langle\langle \sum_{i_2 \dots i_p} \beta_{i_1 i_2} \dots \beta_{i_p i_1} \rangle\rangle$$

Dans μ'_p tous les sites sont différents. Notons qu'ici à la différence des métaux liquides, il n'y a pas de problème pour factoriser les moyennes. $n(E)$ s'écrit alors sous la forme

$$n(E) = \frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \frac{1}{N} \sum_{i_1} \frac{1}{E+i\varepsilon + \sum_{p=2}^{\infty} \frac{\mu'_p}{(E+i\varepsilon)^p}} \quad (\text{B.4})$$

Nous posons $\sum(E) = \sum_{p=2}^{\infty} \frac{\mu'_p}{(E+i\varepsilon)^p}$

Dans la limite d'un système infini on peut supposer que $\Sigma(E)$ ne dépend pas du site i_1 et nous obtenons :

$$n(E) = \frac{1}{\pi} \frac{\text{Im}\Sigma(E)}{\left[E + \text{Re}\Sigma(E)\right]^2 + \left[\text{Im}\Sigma(E)\right]^2} \quad (\text{B.5})$$

Les quantités μ'_P ne faisant intervenir que des sites différents s'écrivent (éq. III.9) :

$$\mu'_P = c^{P-1} \int \frac{d\tilde{k}}{(2\pi)^3} V^P(\tilde{k})$$

$$\text{et } \Sigma(E) = \frac{1}{c} \int \frac{d\tilde{k}}{(2\pi)^3} \frac{V^2(\tilde{k})}{E + i\varepsilon - cV(\tilde{k})}$$

c'est-à-dire :

$$\text{Re}\Sigma(E) = c^{-1} \int \frac{d\tilde{k}}{(2\pi)^3} \frac{V^2(\tilde{k})}{E - cV(\tilde{k})}$$

$$\text{Im}\Sigma(E) = c^{-1} \int \frac{d\tilde{k}}{(2\pi)^3} V^2(\tilde{k}) \delta(E - cV(\tilde{k}))$$

$$= c^{-1} E^2 \int \frac{d\tilde{k}}{(2\pi)^3} \delta\{E - cV(\tilde{k})\}$$

En se servant de la forme explicite de $\text{Im}\Sigma(E)$ donnée par les formules (III.10) et (III.11) nous voyons que la courbe est en $\sqrt{E - E_{\min}}$ en bas de bande avec $E_{\min} = cV(k=0)$. Au lieu de diverger à $E = 0$ comme dans notre première approximation elle s'annule en $\sqrt{|E|}$. La courbe est entièrement située dans la région des énergies négatives. Dans la région des énergies positives, il n'y a qu'une contribution due à un pin δ (pour $E = \text{Re}\Sigma$), ce qui rend bien le premier moment nul.

Il est possible de tenir compte de plus de termes dans le développement des moments. On obtient ainsi une équation intégrale pour la fonction de Green^(IV.9). Mais il n'y a pas de queue infinie aux énergies négatives, et le bas de bande reste en $E_{\min} = cV(k=0)$.

A P P E N D I C E B.2

CONDUCTIVITE DANS NOTRE MODELE DE BANDE D'IMPURETES

Nous allons montrer que dans nos approximations (modèle de Hartree), la conductivité est toujours de type métallique, c'est-à-dire qu'elle reste finie à température et à fréquence nulles.

1. Formule générale pour la conductivité.

Nous allons donner une formule pour la conductivité utile dans l'approximation des liaisons fortes. Nous partons de la formule habituelle de Kubo-Greenwood :

$$\sigma(0) = - 2\pi e\hbar \sum_{nm} D_{mm} D_{mn} \delta(E_m - E_n) \frac{\partial f}{\partial E_m} \quad (B.7)$$

avec $D_{nm} = \int \psi_n(\underline{r})(-i\hbar\nabla)\psi_m(\underline{r})d\underline{r}$

$f(E)$ représente la fonction de Fermi. A température nulle $\frac{\partial f}{\partial E} = -\delta(E-E_F)$.

Les éléments de matrice D_{mn} sont les éléments de matrice du courant. Dans l'approximation des liaisons fortes, les états ψ_n sont des combinaisons linéaires des orbitales atomiques centrées sur tous les sites :

$$\psi_n = \sum_i a_{ni} \phi_i ,$$

Il nous faut donc calculer dans l'approximation des liaisons fortes :

$$\int \phi_i^*(\underline{r})(-i\hbar\nabla)\phi_j(\underline{r})d\underline{r} = \frac{i}{\hbar} \int \phi_i^*(\underline{r})\{\underline{r}, H\}\phi_j(\underline{r})d\underline{r}$$

En ne gardant que les termes de 1er ordre par rapport à l'intégrale de recouvrement β_{ij} , nous obtenons pour cette expression :

$$= \frac{i}{\hbar} (R_i - R_j) \beta_{ij} \quad (B.8)$$

La conductivité s'écrit alors :

$$\sigma(0) = - \frac{2\pi e^2}{\hbar} \sum_{nm} \sum_{ij} (R_i - R_j) \beta_{ij} (R_k - R_\ell) \beta_{k\ell} a_{ni}^* a_{nj} a_{mk}^* a_{m\ell} \delta(E_m - E_n) \frac{\partial f}{\partial E_m}$$

soit en écrivant :

$$\delta(E_n - E_m) \frac{\partial f}{\partial E_m} = \int dE \frac{\partial f}{\partial E} \delta(E - E_n) \delta(E - E_m)$$

$$\sum_n a_n^* \mathcal{L}_{ni} \delta(E - E_n) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt \langle \phi_i | e^{i(E-H)t} | \phi_i \rangle = G_{\mathcal{L}i}(E)$$

Les bases ϕ_i et ϕ_n sont en effet considérées comme complètes et la transformation qui passe de l'une à l'autre est unitaire.

La conductivité à fréquence nulle est donc donnée par :

$$\sigma(0) = - \frac{2\pi e^2}{\hbar} \int dE \sum_{ij k \ell} (R_i - R_j) \beta_{ij} G_{jk}(E) (R_k - R_\ell) \beta_{k\ell} G_{\mathcal{L}i}(E) \frac{\partial f}{\partial E} \quad (B.10)$$

Cette formule se généralise à fréquence non nulle, soit :

$$\sigma(\omega) = - \frac{2\pi e^2}{\hbar} \int dE \sum_{ij k \ell} (R_i - R_j) \beta_{ij} G_{jk}(E + \hbar\omega) (R_k - R_\ell) \beta_{k\ell} G(E) \frac{f(E + \hbar\omega) - f(E)}{\omega} \quad (B.11)$$

2. Etude de la conductivité à fréquence et à température nulle.

Nous allons voir que dans nos approximations la conductivité à fréquence et à température nulle est finie si la densité d'états est finie. Les éléments de matrice $G_{ij}(E)$ dépendent de la configuration de toutes les impuretés :

$$G_{ij}(E) = \frac{1}{2\pi} \int dt e^{iEt} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-it)^n}{n!} \langle \phi_i | H^n | \phi_j \rangle$$

soit en introduisant le projecteur pseudocomplet $\sum_i |\phi_i\rangle\langle\phi_i|$

$$G_{ij}(E) = \frac{1}{2\pi} \int dt e^{iEt} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-it)^n}{n!} \sum_{i_1 \dots i_{n-1}} \beta_{ii_1} \beta_{i_1 i_2} \dots \beta_{i_{n-1} j} \quad (B.12)$$

Comme toujours, l'énergie de l'atome isolé est prise comme zéro d'énergie.

Dans les formules (B.10) et (B.11) il faut donc faire une moyenne sur le produit de deux éléments de matrice de fonctions de Green, les sites $ijk\ell$ étant fixés. Nous supposons que la moyenne du produit est égale au produit des moyennes, soit :

$$\langle\langle G_{jk} G_{\ell i} \rangle\rangle = \langle\langle G_{jk} \rangle\rangle \langle\langle G_{\ell i} \rangle\rangle \quad (B.13)$$

C'est une approximation de haute densité, car nous négligeons toutes les contributions provenant de sites communs aux deux fonctions de Green.

Soit $G(\underline{k}, E)$ la transformée de Fourier de $\langle\langle G_{ij}(E) \rangle\rangle$:

$$G(\underline{k}, E) = \int \langle\langle G_{ij}(E) \rangle\rangle e^{i\underline{k}\underline{R}_{ij}} d\underline{R}_{ij}$$

En remarquant que

$$\frac{\partial V}{\partial \underline{k}} = -i \int \underline{R} \beta(\underline{R}) d\underline{R}$$

la formule (B.10) s'écrit, à température nulle :

$$\sigma(0) = \frac{2\pi e^2}{h} \int d\underline{k} \left(\frac{\partial V}{\partial \underline{k}} \right)^2 \left[n(E_F) + G(\underline{k}, E_F) \right]^2 - c \int \underline{R}_{ij} \beta_{ij} \langle\langle G_{ij}(E) \rangle\rangle d\underline{R}_{ij} \quad (B.14)$$

Le terme en $n(E_F)$ correspond au cas où l'élément de matrice de G est diagonal.

Le dernier terme compte du fait que les sites k, ℓ peuvent être confondus avec les sites i, j . Mais dans la mesure où nous avons favorisé le produit des deux éléments de matrice des fonctions de Green suivant (B.13), nous sommes dans une approximation de haute densité, et nous pouvons le négliger.

La conductivité s'écrit alors comme l'intégrale d'un carré parfait et ne peut être nulle que si les facteurs $n(E_F)$ et $G(k, E_F)$ sont tous deux identiquement nuls, c'est-à-dire en dehors des limites de la bande.

Pour faire un calcul de la conductivité, nous pouvons développer les mêmes approximations que pour la densité d'états.

La première approximation à haute densité sur les moments conduit à une conductivité infinie, ce qui est évident à priori.

L'approximation sur les cumulants par un raisonnement similaire donne pour $\langle\langle G_{ij}(E) \rangle\rangle$ une équation intégrale qui s'écrit en posant :

$$E' = E - \beta_{ij}$$

$$E' \langle\langle G_{ij}(E') \rangle\rangle = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\tilde{k} V(\tilde{k}) \langle\langle G_{ij}(E' - cV(\tilde{k})) \rangle\rangle e^{ikR_{ij}}$$

Il ne semble guère possible d'obtenir simplement, comme pour la densité d'états, des formes limites. Il faudrait donc faire un calcul numérique à la machine pour étudier la conductivité.

A P P E N D I C E C

DENSITE D'ETATS APPROCHEE D'UN METAL LIQUIDE

Nous allons faire, comme dans le chapitre sur les bandes d'impuretés, des approximations sur les moments pour obtenir des renseignements qualitatifs sur la densité d'états. Mais ici, comme nous l'avons déjà souligné, nous introduisons des approximations supplémentaires sur la description de l'ordre local.

a) Limite de haute densité.

Nous ne gardons dans le moment μ_p que le terme de plus haut degré en densité dans le développement (IV.5), soit :

$$\mu_p \approx \rho^p Q_p^p = \rho^p \int g^{(p)}(\underline{R}_1, \dots, \underline{R}_p) \beta(\underline{R}_1, \underline{R}_2) \dots \beta(\underline{R}_p, \underline{R}_1) d\underline{R}_1 \dots d\underline{R}_p \quad (C.1)$$

Cette approximation sera valable dans la limite des hautes densités, c'est-à-dire pour les métaux liquides très près de leurs points de fusion. Les valeurs numériques des premiers moments montrent que cela sera en fait une approximation assez grossière pour des valeurs raisonnables du produit $\alpha\alpha$.

Pour faire un calcul explicite de la densité d'états, nous devons approcher les fonctions de corrélation. On pourrait utiliser l'approximation de Kirkwood, mais elle mène à des calculs compliqués. De plus nous avons négligé dans le calcul du moment μ_p (équation C.1), les possibilités que dans la chaîne, deux atomes, en particulier non voisins, soient confondus. Nous négligerons aussi les corrélations entre atomes non voisins dans la chaîne, mais nous les garderons entre atomes voisins pour limiter la variation de l'intégrale de recouvrement^(IV.20, IV.22).

Dans les calculs, nous remplacerons donc :

$$g^{(p)}(\underline{R}_1, \dots, \underline{R}_p) \beta(\underline{R}_1, \underline{R}_2) \dots \beta(\underline{R}_p, \underline{R}_1) \text{ par} \\ g(\underline{R}_{12}) \beta(\underline{R}_1, \underline{R}_2) g(\underline{R}_{23}) \beta(\underline{R}_{23}) \dots g(\underline{R}_{p1}) \beta(\underline{R}_p, \underline{R}_1) \quad (C.2)$$

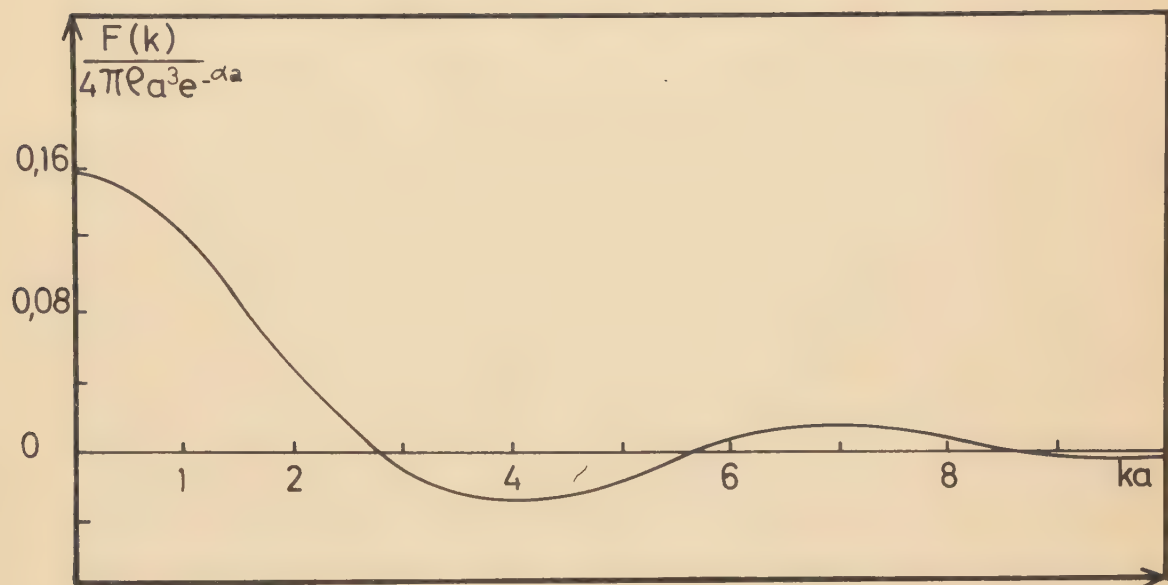


FIG: 21 Fonction $F(k)$ pour $\alpha a = 8$

En utilisant la transformée de Fourier :

$$F(\underline{k}) = \int \beta(\underline{R})g(\underline{R}) e^{i\underline{k}\underline{R}} d\underline{R} \quad (C.3)$$

nous obtenons :

$$\mu_P = \frac{\rho^{P-1}}{(2\pi)^3} \int F^P(\underline{k}) d\underline{k} \quad (C.4)$$

et pour la densité d'états par atome :

$$n(E) = \frac{1}{(2\pi)^3 \rho} \int \delta[E - \rho(\underline{k})] d\underline{k} \quad (C.5)$$

La fonction $F(R)$ est à symétrie sphérique, dans ce cas simple de fonctions atomiques s et d'ordre local isotrope. La largeur de la bande est donnée par le maximum et le minimum de $F(k)$. En utilisant, comme dans le calcul des premiers moments, une intégrale de recouvrement à décroissance exponentielle, et une fonction de corrélation de sphères dures nues (équation IV.6 et IV.7), nous avons tracé la courbe $F(k)$ en fonction de k sur la figure 21. La première oscillation de la courbe est semblable à celle donnant l'énergie d'un cristal $E(k)$. Après, elle est fortement amortie (celle d'un solide étant périodique). Si k_E est solution de $E = F(k_E)$, la densité d'états vaut :

$$n(E) = \frac{1}{2\pi^2} \frac{k_E^2}{\rho F'(k_E)}$$

La forme de la densité d'états aux extrémités de la bande s'obtient alors aisément.

Près de la limite inférieure donnée par

$$E_{\min} = \rho F(k=0) = \rho \int V(\underline{R})g(\underline{R})d\underline{R}$$

la densité d'états s'écrit :

$$n(E) \propto (E - E_{\min})^{1/2}$$

Par contre, en haut de bande donné par le premier maximum de $F(k)$, la densité d'états diverge en

$$n(E) \propto (E_{\max} - E)^{-1/2}.$$

La fonction $F(k)$, qui joue le rôle d'une énergie, étant isotrope, nous obtenons des singularités analogues à celles de Van Hove d'un cas à une dimension. Rappelons ici que nous avons la même situation dans le cas d'une bande d'impuretés (chapitre III, § 3.1).

Il faut remarquer que si l'intégration sur les k s'étend à l'infini, la densité d'états a une infinité de divergences de plus en plus serrées vers les énergies nulles, et qui correspondent à des énergies telles que $F'(k_E) = 0$ et $E = F(k_E)$. Dans un réseau à 1 dimension, la courbe $E(k)$ est périodique et la densité d'états n'est infinie qu'aux limites de la bande. Ici, la courbe $F(k)$ est amortie (figure 21), et les divergences sont à des énergies de plus en plus rapprochées du zéro d'énergie.

Il est évident que ces divergences ne sont pas physiques. Elles sont aussi obtenues dans les travaux de Rocher et Friedel, et de Dycker et Phariseau. Il faut donc faire une coupure sur les k . Il est logique de restreindre la sommation sur les k un volume $(2\pi)^3 \rho$ pour satisfaire la relation de clôture des N fonctions atomiques. La valeur maximum de k est alors très proche de celle correspondant au premier maximum de $F(k)$, pour des valeurs raisonnables des paramètres. La divergence qui subsiste en haut de bande n'est pas physique, et cette approximation décrit mal le haut de la bande.

Autre description de l'ordre local.

Nous essayons de raffiner un peu la description (C.2) en introduisant les fonctions de corrélation à 2 et à 3 atomes. Ainsi, nous écrivons :

$$g^{(2p)}(\underline{r}_1, \underline{r}_2 \dots \underline{r}_{2p}) = g^{(3)}(\underline{r}_1, \underline{r}_2, \underline{r}_3) \dots g^{(3)}(\underline{r}_{2p-1}, \underline{r}_{2n}, \underline{r}_1) \quad (C.6)$$

$$\text{et } g^{(2p+1)}(\underline{r}_1 \dots \underline{r}_{2p+1}) = g^{(3)}(\underline{r}_1, \underline{r}_2, \underline{r}_3) \dots g^{(3)}(\underline{r}_{2p-1}, \underline{r}_{2p}, \underline{r}_{2p+1}) \\ g(\underline{r}_{2p+1}, \underline{r}_1)$$

Dans ce cas nous obtenons pour les moments, dans l'approximation à haute densité :

$$\mu_{2p} \approx \frac{\rho^{2p-1}}{(2\pi)^3} \int H^p(\underline{k}) d\underline{k}$$

$$\text{et} \quad \mu_{2p+1} \approx \frac{\rho^{2p}}{(2\pi)^3} \int H^p(\underline{k}) F(\underline{k}) d\underline{k} \quad (C.7)$$

$$\text{avec} \quad F(\underline{k}) = \int \beta(\underline{R}) g(\underline{R}) e^{i\underline{k}\underline{R}} d\underline{R}$$

$$\text{et} \quad H(\underline{k}) = \int H(\underline{R}) e^{i\underline{k}\underline{R}} d\underline{R} = \int g^{(3)}(\underline{R}_1 \underline{R}_2 \underline{R}_3) \beta(\underline{R}_1 \underline{R}_2) \beta(\underline{R}_2 \underline{R}_3) d\underline{R}_2 \\ e^{i\underline{k}(\underline{R}_1 - \underline{R}_3)} d\underline{R}_1 d\underline{R}_3$$

La densité d'états s'écrit maintenant :

$$n(E) = \frac{1}{\rho(2\pi)^3} \int d\underline{k} \left[\left(1 + \frac{F(\underline{k})}{\sqrt{H(\underline{k})}}\right) \delta(E - \sqrt{H(\underline{k})}) + \left(1 - \frac{F(\underline{k})}{\sqrt{H(\underline{k})}}\right) \delta(E + \sqrt{H(\underline{k})}) \right] \quad (C.8)$$

$H(\underline{k})$ comme $F(\underline{k})$ est isotrope pour une bande s et un ordre local isotrope. Cette approximation conduit à une densité d'états symétrique comme le montre la formule (C.6). Aux deux extrémités de la bande obtenues pour $k = 0$ elle croît en $(E_{\max} - E)^{1/2}$ ou en $(E - E_{\min})^{1/2}$. Mais il peut en principe y avoir des infinités si la dérivée de $\sqrt{H(\underline{k})}$ s'annule dans l'intervalle d'intégration en $\underline{k}$.

Une étude plus détaillée de la densité d'états nécessiterait en fait la connaissance de la fonction de corrélation à 3 atomes. Si l'on utilise l'approximation de Kirkwood, $H(\underline{k})$ s'écrit :

$$H(\underline{k}) = \int \left[a(\underline{k} - \underline{k}') - 1 \right] F^2(\underline{k}') d\underline{k}' + F^2(\underline{k})$$

où $a(\underline{k}')$ est donné par l'équation IV.1.

$H(\underline{k})$ est bien alors une fonction positive, mais elle oscille et nous obtenons des divergences non physiques chaque fois que $H'(\underline{k}) = 0$.

On pourrait raffiner encore plus en introduisant les fonctions de corrélation à 4 atomes, 5 atomes, La densité d'états s'écrirait alors comme une somme de 3, 4, ... fonctions δ avec des coefficients distincts. Mais cela ne peut être que très formel car on ne connaît pas ces fonctions de corrélation à 3, 4, ... atomes.

b) Autre approximation sur les moments.

Nous avons montré dans le chapitre I que la densité d'états s'écrit :

$$n(E) = \frac{1}{\pi N} \operatorname{Im} G^+(E) \quad (C.9)$$

avec
$$G^+(E) = \sum_{p=0}^{\infty} \{G_0^+(E)\}^{p+1} \mu_p$$

où $G^+(E)$ est l'opérateur fonction de Green du système et $G_0^+(E) = (E + i\varepsilon)^{-1}$ celui de l'atome isolé.

Nous essayons maintenant de tenir compte dans le développement en densité des moments, de termes où un ou plusieurs sites sont confondus avec le site initial, au lieu de ne garder comme précédemment, que le terme où ils sont tous différents. Pour cela, nous écrivons :

$$\mu_p = \langle\langle \mu_p' \rangle\rangle + \langle\langle \sum_{q+r=p} \mu_q' \mu_r' \rangle\rangle + \langle\langle \sum_{q+r+s=p} \mu_q' \mu_r' \mu_s' \rangle\rangle + \dots \quad (C.10)$$

avec

$$\begin{aligned} \langle\langle \mu_p' \rangle\rangle = \langle\langle \sum_{\substack{i_2, i_3, \dots, i_p \\ \text{tous différents} \\ \text{de } i_1}} \beta_{i_1 i_2} \beta_{i_2 i_3} \dots \beta_{i_p i_1} \rangle\rangle \end{aligned}$$

Nous supposons que dans l'équation (C.10) les moyennes sur les configurations se font indépendamment, chaque fois que l'on retourne au point origine i_1 , soit par exemple :

$$\langle\langle \mu_q' \mu_r' \rangle\rangle = \langle\langle \mu_q' \rangle\rangle \langle\langle \mu_r' \rangle\rangle \quad (C.11)$$

L'opérateur fonction de Green s'écrit alors :

$$G^+(E) = \frac{1}{G_0^{-1}(E) - \sum_{p=2}^{\infty} \{G_0^+(E)\}^{p-1} \langle \mu_p' \rangle} \quad (C.12)$$

On pourrait tenir compte de termes supplémentaires dans le développement en densité des moments, comme nous l'avons déjà remarqué dans le cas des impuretés (appendice B.1). Mais, maintenant on ne peut plus considérer les atomes comme complètement désordonnés, et il faut factoriser les moyennes de façon encore plus arbitraire. On obtiendrait alors une équation nettement plus compliquée pour $G^+(E)$, qu'on ne peut sans doute résoudre qu'à la machine.

Nous ferons dans μ_p' , les mêmes approximations que précédemment dans μ_p . Dans ce cas, nous avons :

$$\langle \mu_p' \rangle = \frac{\rho^{p-1}}{(2\pi)^3} \int F^p(\underline{k}) d\underline{k}$$

Posons :

$$\Sigma(E) = \sum_{p=2}^{\infty} \{G_0^+(E)\}^{p-1} \langle \mu_p' \rangle = \frac{1}{\rho (2\pi)^3} \int \frac{F^2(\underline{k})}{G_0^+(E) - F(\underline{k})} d\underline{k}$$

La densité d'états s'écrit :

$$n(E) = \frac{1}{\pi} \frac{\text{Im} \Sigma(E)}{\{E + \text{Re} \Sigma(E)\}^2 + \{\text{Im} \Sigma(E)\}^2} \quad (C.13)$$

$$\text{Re} \Sigma(E) = \frac{1}{\rho} \frac{P}{(2\pi)^3} \int \frac{F^2(\underline{k})}{E - F(\underline{k})} d\underline{k}$$

$$\text{et} \quad \text{Im} \Sigma(E) = \frac{1}{\rho (2\pi)^3} \int F^2(\underline{k}) \delta(E - F(\underline{k})) d\underline{k}$$

$$= E^2 n_0(E)$$

$n_0(E)$ étant la densité d'états obtenue dans l'approximation à haute densité sur les moments (équation (C.5)).

La densité d'états donnée par l'équation (C.13) ne présente plus les infinités que nous avons obtenues dans $n_0(E)$. En effet, elle s'annule chaque fois que $n_0(E)$, c'est-à-dire $\text{Im}\zeta$, devient infinie. Elle est toujours en $\sqrt{E-E_{\min}}$ en bas de bande comme $n_0(E)$, mais elle ne diverge plus en haut de bande où elle est aussi en $\sqrt{E_{\max}-E}$ ($\text{Re}\zeta$ étant différent de zéro).

REFERENCES

C H A P I T R E I

- I.1) N.F. MOTT et H. JONES, Theory of the properties of metals and alloys, OXFORD (1936).
- I.2) J. FRIEDEL, Trans. A.I.M.E. 230, 616 (1964).
- I.3) J. FRIEDEL, Transitional metals. Electronic structure of the d band. Its role in the crystalline and magnetic structures, à paraître (1968).
- I.4) P. LENGELART, Thèse de Doctorat d'Etat, Orsay (1968).
- I.5) M. ASDENTE et J. FRIEDEL, Phys. Rev. 124, 384 (1961).
- I.6) E. ABATE et M. ASDENTE, Phys. Rev. 140, A 1303 (1965).
- I.7) G.C. FLETCHER, Proc. Phys. Soc. 65, 192 (1952).
- I.8) F. CYROT-LACKMANN, J.P.C.S., à paraître (1968).
- I.9) R. BELLMAN, Introduction to matrix analysis, Mac Grow Hill (1960).
E. BODEWIG, Matrix calculus, Amsterdam (1959).
- I.10) F. CYROT-LACKMANN, Adv. in Phys. 16, 393 (1967).
- I.11) T.L. HILL, Statistical Mechanic, Mac Graw Hill (1956).
- I.12) P. LEVY, Calcul des probabilités, Gauthier-Villars, Paris (1925).
- I.13) E. LUKACS, Fonctions caractéristiques, Dunod, Paris (1964).
- I.14) M.G. KENDALL et A. STUART, The advanced theory of statistics, vol. 1, London (1963).
- I.15) M.J. LIGHTHILL, Introduction to Fourier analysis and generalised functions Cambridge (1962).
- I.16) J. PERETTI, J.P.C.S., 12, 216 (1960).
- I.17) C. DOMB, A.A. MARADUDIN, E.W. MONTROLL et G.H. WEISS, Phys. Rev. 115, 24 (1959).
- I.18) N. WAX, Selected papers on noise and stochastic processes, New York (1954).
- I.19) A.A. MARADUDIN, E.W. MONTROLL et G.H. WEISS, Solid State Phys., Supt. 3 (1963).
- I.20) E.W. MONTROLL, J. Chem. Phys. 11, 481 (1943).
- I.21) L. SALTER, Proc. Roy. Soc. 233, 418 (1956).
- I.22) H. THIRRING, Phys. Z. 14, 867 (1913).
Phys. Z. 15, 127, 180 (1914).

- I.23) C. DOME, A.A. MARADUDIN, E.W. MONTEROLL et G.H. WEISS, Phys. Rev. 115, 18 (1959).
- I.24) I. PIRENNE, Physica 24, 73 (1958).
- I.25) J. DELTOUR, Physica 32, 762 (1966).
- I.26) P.G. de GENNES, P. LAFORE et J.P. MILLOT, Jour. de Phys. 20, 624 (1959).
J.P.C.S., 11, 105 (1959).
- I.27) A.A. ABRIKOSOV, L.P. GORKOV et J.E. DZIALOSHINSKI, Methods of quantum field theory in statistical physics, Prentice-Hall (1963).

C H A P I T R E I I

- II.1) E. WIGNER et F. SEITZ, Phys. Rev. 43, 804 (1933).
Phys. Rev. 46, 509 (1934).
- II.2) H. BROOKS, Trans. A.I.M.E. 227, 546 (1963).
- II.3) K.A. GSCHNEIDER, Solid State Phys. 16, 275 (1964).
- II.4) J. FRIEDEL, Transitional metals. Electronic structure of the b band,
(à paraître, 1968).
- II.5) W. HUME ROTHERY, Phase stability in metals and alloys,
Battelle Conference (1966).
- II.6) J. FRIEDEL, Trans. A.I.M.E. 230, 616 (1964).
- II.7) F. CYROT-LACKMANN, J.P.C.S. à paraître (1968).
- II.8) W.B. PEARSON, Handbook of lattice spacings and structures of metals and alloys, Pergamon Press (1958).
- II.9) C. THIBAUDIER, Communication privée.
- II.10) N.F. MOTT et H. JONES, Theory of Metals and alloys - Oxford (1936).
- II.11) A.A. MARADUDIN, E.W. MONTEROLL et G.H. WEISS, Solid State Phys. ,
Supt. n°3 (1963).
- II.12) F. CYROT et C. THIBAUDIER, à paraître (1968).
- II.13) L. VAN HOVE, Phys. Rev. 89, 1189 (1953).
- II.14) JAHNKE, EMDE et LOSCH, Tables of higher functions, Stuttgart (1960).
- II.15) J.L. DEPLANTE, Communication privée.
- II.16) M.J. LIGHTHILL, Introduction to Fourier analysis and generalised functions, Cambridge (1962).
- II.17) G.C. FLTECHER, Proc. Phys. Soc. 65, 192 (1952).
- II.18) M. ASDENTE et J. FRIEDEL, Phys. Rev. 124, 384 (1961).
et M. ASDENTE, Communication privée.

- II.19) M. ASDENTE et C. ABATE, Phys. Rev. 140, 1303 A (1963).
- II.20) J. YAMASHITA, M. FUKUCHI et S. WAKOH, J. Phys. Soc. Jap. 18, 999 (1963).
- II.21) B.C. ALLEN, Trans. A.I.M.E. 227, 1175 (1963).
- II.22) G.S. DAVISON et G.J. DERKO, Surf. Sci. 6, 323 (1967).
W.H. FAIRBAIRN, Surf. Sci. 9, 439 (1968).
- II.23) G. ALLAN, Communication privée.
- II.24) B.C. ALLEN, Trans. A.I.M.E. 230, 1357 (1964).

C H A P I T R E III

- III.1) N.F. MOTT et W.D. TWOSE, Phil. Mag. Supt. 10, 107 (1961).
N.F. MOTT, Adv. in Phys. 16, 49 (1967).
- III.2) J. LEGRAND des CLOIZEAUX; Thèse de Doctorat d'Etat, Paris (1959).
- III.3) H. FRITZSCHE, J. Phys. Chem. Sol. 6, 69 (1959).
et N.F. MOTT, Phil. Mag. 6, 287 (1961).
- III.4) C. KITTEL, Introduction to Solid State Physics, John Wiley (1966).
- III.5) P.G. DE GENNES, P. LAFORE et J.P. MILLOT, Jour. de Phys. 20, 624 (1959).
- III.6) E.H. LIEB et D.C. MATTIS, Mathematical Physics in one dimension,
Academic Press (1966).
- III.7) B.I. HALPERIN, Adv. in Chem. Phys. 13, 123 (1967).
- III.8) P. AIGRAIN, Physica 20, 978 (1954).
- III.9) T. MATSUBARA et Y. TOYOZAWA, Prog. Theor. Phys. 26, 739, (1961).
et T. MATSUBARA et T. KANAYOSKI, Prog. Theor. Phys. 36, 692 (1966).
- III.10) I.M. LIFSCHITZ, Soviet Phys. J.E.T.P. 17, 1159 (1963),
Adv. in Phys. 13, 483 (1964),
Soviet Phys. USPEKHI, 7, 549 (1965).
- III.11) B.I. HALPERIN et M. LAX, Phys. Rev. 148, 722 (1966);
Phys. Rev. 153, 802 (1967).
- III.12) V.L. BONCH BRUEVICH, Soviet Phys. Solid State 4, 1953 (1963);
On the theory of heavily doped semiconductors, New York (1966).
- III.13) E.O. KANE, Phys. Rev. 131, 79, 1532 (1963).
L.V. KELDYSH, Soviet Phys. J.E.T.P., 7, 665 (1958).
R. KLAUDER; Ann. of Phys. 14, 43 (1961).
et R.H. PARMENTER, Phys. Rev. 97, 587 (1955).

- III.14) N. MAJLIS, Proc. Phys. Soc. 90, 811 (1967).
- III.15) R. KUBO, J. of Phys. Soc. of Japan, 17, 1100 (1962).
- III.16) M.G. KENDALL et A. STUART, The advanced theory of statistics, vol.1, London (1963).
- III.17) N. WAX, Selected papers on noise and stochastic processes, New York (1954).
- III.18) R.A. LOGAN et A.G. CHYNOWETH, Phys. Rev. 131, 89 (1963).
 J.I. PANKOVE, J. Appl. Phys. 35, 1890 (1964).
 T.N. MORGAN, Phys. Rev. 139 A, 343 (1965).
 J. CERNOGORA, Thèse de Doctorat d'Etat, Paris (1968).

C H A P I T R E I V

- IV.1) Proceedings of the International Conference on the properties of liquid metals at Brookhaven, Adv. in Phys. 16, parts. 62/63/64. (1967).
- IV.2) N.F. MOTT, Adv. in Phys. 16, 49 (1967).
- IV.3) J.M. ZIMAN, Phil. Mag. 6, 1013 (1961).
 C.C. BRADLEY, T.E. FABER, E.G. WILSON et J.M. ZIMAN, Phil. Mag. 7, 865 (1962).
 et N.E. CUSACK, Rep. on Prog. in Theor. Phys. 26, 361 (1963).
- IV.4) S.F. EDWARDS, Phil. Mag. 3, 1020 (1958).
 Phil. Mag. 6, 617 (1961).
 Proc. Roy. Soc. A267, 518 (1962).
- IV.5) M. LAX, Rev. of Mod. Phys. 23, 287 (1951).
 Phys. Rev. 85, 621 (1952).
- IV.6) J.L. BEEBY et S.F. EDWARDS, Proc. Roy. Soc. A 274, 395 (1963).
- IV.7) P.W. ANDERSON, Ecole d'Eté. de Varenna (1966).
- IV.8) Y.A. ROCHER et J. FRIEDEL, J.P.C.S. 21, 287, (1961).
- IV.9) E. DE DYCKER et P. PHARISEAU, Physica 34, 325 (1967).
 Physica 35, 405 (1967).
- IV.10) A.I. GUBANOV, Soviet Phys. Doklady 9, 966 (1965).
 Soviet Phys. Solid State 7, 2547 (1966).

- IV.11) M. BREUIL et G. TOURAND, à paraître (1968).
- IV.12) H. RUPPERSBERG et H.J. SEEMAN, Zeit. für Natur. 21 a, 820 (1966).
- IV.13) T.L. HILL, Statistical mechanics, Mac Graw Hill (1956).
- IV.14) H. BORN et H.S. GREEN, Proc. Roy. Soc. A183, 10 (1946)
et J. YVON, Actualités Scientifiques et Industrielles, Hermann et Cie,
Paris (1935) n°203
- IV.15) K.A. GSCHNEIDER, Solid State Phys. 16, 275 (1964).
- IV.16) B.G. ALLEN, Trans. A.I.M.E. 227, 1175 (1963).
- IV.17) P. KOZAKEVITCH et G. URBAIN, J. IRON St. Inst. 186, 167 (1957).
- IV.18) E.D. HONDROS, Proc. Roy. Soc. A286, 479 (1965).
et A.T. PRICE, H.A. HOLL et A.P. GREENOUGH, Acta Met. 12, 49 (1964).
- IV.19) B.C. ALLEN, Trans. A.I.M.E. 230, 1357 (1964).
- IV.20) F. CYROT-LACKMANN, J. de Physique, 27, 627 (1966).
- IV.21) A. RAHMAN, Phys. Rev. 136, 405(1964).; Phys. Rev. Let. 12, 575 (1964).
L. VERLET, Phys. Rev. 159, 98 (1967).
et B.J. ALDER, Phys. Rev. Letters 12, 317 (1964).
- IV.22) F. CYROT-LACKMANN, Adv. in Phys. 16, 393 (1967).
- IV.23) M.C. GUTZVILLER, Phys. Rev. Letters 10, 159 (1963).

1. The first part of the book is devoted to a general introduction to the subject of the history of the English language.	1.1
2. The second part of the book is devoted to a detailed study of the history of the English language from the beginning of the 15th century to the present day.	2.1
3. The third part of the book is devoted to a study of the history of the English language from the beginning of the 16th century to the present day.	3.1
4. The fourth part of the book is devoted to a study of the history of the English language from the beginning of the 17th century to the present day.	4.1
5. The fifth part of the book is devoted to a study of the history of the English language from the beginning of the 18th century to the present day.	5.1
6. The sixth part of the book is devoted to a study of the history of the English language from the beginning of the 19th century to the present day.	6.1
7. The seventh part of the book is devoted to a study of the history of the English language from the beginning of the 20th century to the present day.	7.1
8. The eighth part of the book is devoted to a study of the history of the English language from the beginning of the 21st century to the present day.	8.1
9. The ninth part of the book is devoted to a study of the history of the English language from the beginning of the 22nd century to the present day.	9.1
10. The tenth part of the book is devoted to a study of the history of the English language from the beginning of the 23rd century to the present day.	10.1

